






TRANSPARENT FILM

Patent number: WO0137007
Publication date: 2001-05-25
Inventor: KAWABATA HIROSUKE (JP); AWAJI HIROSHI (JP);
FUJII SADA0 (JP); TANAKA SHIGERU (JP); HIKIDA
TOSHIHIKO (JP)
Applicant: KAWABATA HIROSUKE (JP); AWAJI HIROSHI (JP);
FUJII SADA0 (JP); TANAKA SHIGERU (JP); HIKIDA
TOSHIHIKO (JP); KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)
Classification:
- **International:** G02B5/30; C08J5/18; C08L35/00; C08L33/18
- **European:** G02B5/30R
Application number: WO2000JP07982 20001110
Priority number(s): JP19990322448 19991112; JP20000094903 20000330;
JP20000094904 20000330; JP20000131450 20000428;
JP20000131451 20000428; JP20000156808 20000526;
JP20000160251 20000530; JP20000163414 20000531;
JP20000163415 20000531; JP20000229765 20000728

Also published as: EP1160591 (A1)**Cited documents:** JP2000080240
 US5580928
 US4374951
 US4727117
 JP5059131
more >>**Abstract of WO0137007**

A film comprising a thermoplastic resin (A) having (un)substituted imide groups in side chains and a thermoplastic resin (B) having (un)substituted phenyl groups and nitrile groups in side chains. This film has a phase difference of 0 to 1,000 nm, a light transmittance of 85% or higher, and a haze of 2% or lower.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE IS BLANK

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年5月25日 (25.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/37007 A1

- (51) 国際特許分類: G02B 5/30, C08J 5/18 // C08L 35:00, 33:18
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07982
- (22) 国際出願日: 2000年11月10日 (10.11.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11-322448 1999年11月12日 (12.11.1999) JP
特願平 2000-94903 2000年3月30日 (30.03.2000) JP
特願平 2000-94904 2000年3月30日 (30.03.2000) JP
特願平 2000-131450 2000年4月28日 (28.04.2000) JP
特願平 2000-131451 2000年4月28日 (28.04.2000) JP
特願平 2000-156808 2000年5月26日 (26.05.2000) JP
特願平 2000-160251 2000年5月30日 (30.05.2000) JP
特願平 2000-163414 2000年5月31日 (31.05.2000) JP
特願平 2000-163415 2000年5月31日 (31.05.2000) JP
特願平 2000-229765 2000年7月28日 (28.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤井貞男 (FUJII, Sadao) [JP/JP]; 〒651-1212 兵庫県神戸市北区筑紫が丘八丁目4-9 Hyogo (JP). 定田敏彦 (HIKIDA, Toshihiko) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府摂津市島崎西5-2-23 Osaka (JP). 田中 滋 (TANAKA, Shigeru) [JP/JP]. 川端裕輔 (KAWABATA, Hirotsuke) [JP/JP]. 淡路 弘 (AWAJI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 山本秀策 (YAMAMOTO, Shusaku); 〒540-6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号 クリスタルタワー15階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT FILM

(54) 発明の名称: 透明フィルム

(57) Abstract: A film comprising a thermoplastic resin (A) having (un)substituted imide groups in side chains and a thermoplastic resin (B) having (un)substituted phenyl groups and nitrile groups in side chains. This film has a phase difference of 0 to 1,000 nm, a light transmittance of 85% or higher, and a haze of 2% or lower.

(57) 要約:

側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂A、および、側鎖に置換または非置換フェニル基およびニトリル基を有する熱可塑性樹脂Bを含有するフィルムが提供される。このフィルムは、位相差値が0から1000nmであり、光線透過率が85%以上であり、かつヘーズが2%以下である。

明 細 書

透明フィルム

5 技術分野

産業上の利用分野

本発明は、透明な光学フィルムに関する。特に、本発明は光学特性に優れ、各種の光学用途において有用なフィルムに関する。具体的には、本発明は、1つの局面において、位相差フィルムに関する。別の局面において本発明は、実質的に位相差を有さないフィルムに関する。実質的に位相差を有さないフィルムは、偏光子保護フィルムなどに有用である。

背景技術

従来の技術

15 近年、電子機器はますます小型化し、ノート型パソコン、ワードプロセッサ、携帯電話、携帯情報端末に代表されるように、軽量・コンパクトという特長を生かした液晶表示装置が多く用いられるようになってきている。これらの液晶表示装置は、その表示品位を保つために各種フィルム（例えば、偏光フィルムなど）が用いられている。また、携帯情報端末もしくは携帯電話などの用途においては、
20 液晶表示装置を更に軽量化する目的で、ガラス基板の代わりに樹脂フィルムを用いたプラスチック液晶表示装置が実用化されている。

液晶表示装置の様に、偏光を取り扱う装置に用いられ樹脂フィルムには、光学的に透明であることが要求されるだけでなく、光学的な均質性が要求される。プラスチック液晶表示装置用のフィルム基板の場合、複屈折と厚みの積で表される
25 位相差が小さいことが要求されるだけでなく、外部から応力が加えられてもフィルムの位相差が変化しにくいことが要求される。

樹脂製フィルムの場合、フィルム中の樹脂の分子の分極および配向が位相差に関係していることが知られている。位相差の小さいフィルムを得るためには、分極の小さい樹脂を用いる必要がある。また、分子の配向が極力抑えられるようにフィルムを成形する際の条件を調節する必要がある。

5 一般的には、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、およびポリエーテルスルホン等のエンジニアリングプラスチック樹脂、ならびにトリアセチルセルロースなどのセルロース類がフィルム用の樹脂として知られている。これらの樹脂を用いてフィルムを成形する場合、樹脂を溶融させて流動させるための背圧により、溶剤を乾燥させる際の収縮により、熱収縮により、またはフィルム
10 を搬送させるための張力により生ずる応力などにより、成形中のフィルムに各種応力がかかる。この応力により、フィルム中の分子は配向してしまうため、フィルムに位相差が非常に残存しやすい。

これらの問題を解決するため、分極の小さい樹脂を用いてフィルムを得ることが試みられている。例えば、シクロオレフィン系樹脂に代表されるオレフィン系
15 の樹脂からフィルムを作製することが試みられている。

また、位相差フィルムの用途はさらに広がっている。位相差フィルムの用途が広がるにつれて、さらに高度な機能が要求されてきている。特に重要な特性として、位相差の波長依存性が注目されている。位相差の波長依存性は、一般的には、 $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ で定義される。ここで、 $\text{Re}(400)$ は、波
20 長400 nmの単色光で測定したフィルムの位相差を表し、 $\text{Re}(550)$ は、波長550 nmの単色光で測定したフィルムの位相差を表す。本明細書中では、特に断らない限り、 $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ で定義される値を波長依存性という。

例えば、STN液晶表示装置において色補償のために使用される位相差フィルムには、適度な波長依存性を有することが望まれている。

他方、 $1/4$ 波長板や $1/2$ 波長板に使用されるフィルムは、可視光の各波長

に対してすべて $1/4$ 波長あるいは $1/2$ 波長に相当する位相差を有することが望ましい。しかし、従来位相差フィルムに用いられていたポリカーボネート製位相差フィルムは、波長依存性が 1.16 と大きく、また後述する配向位相差が 1400 と大きい。つまり、波長により偏光の程度が異なる。このような波長依存性の大きい位相差フィルムを使った反射型TFT液晶表示装置で黒表示をする場合、非常にコントラストが低下しやすいという欠点がある。

発明が解決しようとする課題

上述したポリカーボネートの様なエンジニアリングプラスチック樹脂からなるフィルムは位相差を有する。このため、フィルムを加熱してアニールするなどの特別な工程を設けて残存位相差を低減する必要がある。

このようにして、位相差が低減されたフィルムを生産しても、その後、フィルムを取扱う際に、分子配向が引き起こされ、位相差が再び生じることが多い。例えば、フィルムを偏光板と貼合せる際には、偏光板が変形する場合が多い。偏光板が変形すると応力が発生してしまう。この応力により、分子配向が引き起こされ、位相差が生ずる。このため、上述したフィルムを取り扱う際には、充分に注意をする必要があった。また充分な注意を払っても、位相差が小さい最終製品が得られる確率すなわち良品率が低いという欠点があった。

特に、上述したフィルムを偏光子保護フィルムとして用いる場合には、偏光子が収縮しようとする際の応力により、フィルムに好ましくない位相差が生じてしまうことが知られている。このような位相差は、偏光フィルムの偏光性能に悪影響を及ぼしてしまう。

上述したフィルムは、各種製造方法により生産されている。そのうちの1つの方法として、溶剤キャスト法がある。溶剤キャスト法により製造されたフィルムは、フィルム面内の位相差が比較的小さい。しかし、溶剤キャスト法により製造されたフィルムにおいては、分子の配向により生ずる複屈折のためにフィルムの

厚み方向の位相差が大きくなり、そのためフィルムの視野角特性が低下し易いという問題点を有している。

5 また別の方法として、延伸により位相差フィルムを得る方法がある。延伸により位相差フィルムとする場合、延伸装置の張力のわずかな変動により位相差が変動しやすい。さらに延伸により得られた位相差フィルムを偏光板等と貼り合わせ
10 場合、貼り合わせ時の張力により位相差が変化してしまい易いので、所望の値を維持しにくい。さらに、貼り合せた後の偏光板の収縮等により応力が発生し易く、位相差値が変化してしまい易いという問題点を有していた。

また、位相差の波長依存性は位相差フィルムを構成する材料のみに依存する。
10 用途により必要とされる波長依存性は異なる。異なる波長依存性を得るためには、異なる材料を選択して対応する必要があった。このため、必要とされる波長依存性が異なる用途に対しては、新たに、別の材料を探さなければならないという欠点があった。

更に、上述したフィルムは、ガラスまたは他のフィルムに接着されることが多
15 い。しかし、オレフィン系樹脂などのように分極の小さい樹脂から製造されたフィルムの場合、粘着剤または接着剤との接着強度が小さいという欠点を有する。このため、特殊な接着剤が必要となる場合が多い。またフィルムの表面を処理することが必要となる場合が多い。

20 発明の開示

課題を解決するための手段

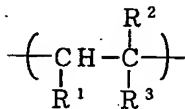
上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究を行った。その結果、本発明者らは、特定の構造と組成を有する重合体の組成物を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。そして、位相差が生じにくく、しかも、組成比
25 を調節することにより、得られるフィルムの位相差および波長依存性を制御できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明によれば、(A) 側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂、および (B) 側鎖に少なくとも置換または非置換フェニル基およびニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有するフィルムが提供される。なお、本明細書中においては、側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂を「熱可塑性樹脂 A」という。また、側鎖に少なくとも置換または非置換フェニル基およびニトリル基を有する熱可塑性樹脂を「熱可塑性樹脂 B」という。

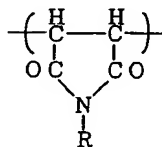
本発明のフィルムは、位相差値が 0 から 1000 nm であり、光線透過率が 85 % 以上であり、そしてヘーズが 2 % 以下である。

好ましい実施態様では、本発明の透明フィルムは、配向位相差が 300 nm 以下であり得る。さらに、本発明の透明フィルムは、30 回以上の耐揉疲労を有し得る。また本発明の透明フィルムは、150 gf/mm 以上の引裂き伝播強度を有し得る。さらに好ましくは、本発明の透明フィルムは、30 回以上の耐揉疲労および 150 gf/mm 以上の引裂き伝播強度の両方を有し得る。

特に好ましい実施態様において、熱可塑性樹脂 A は、下記式 (1) で表される単位と下記式 (2) で表される単位とからなる共重合体である。ここで熱可塑性樹脂 A は、フィルム中の総樹脂量のうち、60 重量% から 90 重量% までの割合で含有されることが好ましい。



式 (1)



式 (2)

(式 1 において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。)

(式 2 において、 R は、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基または炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基を示す。)

また、本発明において、熱可塑性樹脂 B が、置換または非置換アクリロニトリ

ル単位を20重量%から50重量%の割合で含有し、置換または非置換スチレン単位を50重量%から80重量%の割合で含有する置換または非置換アクリロニトリルと置換または非置換スチレンとの共重合体であることが好ましい。

5 上記透明フィルムは、本発明の樹脂組成物を有機溶媒に溶解した後、支持体に流延し、乾燥して製造されることが好ましい。

さらに具体的には、本発明の透明フィルムは、(A)側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂、および、(B)側鎖に置換または非置換フェニル基およびニトリル基を有する熱可塑性樹脂、を含有し、位相差値が0から1000nmであり、光線透過率が85%以上であり、かつヘーズが2%以下である。

10 1つの実施態様では、前記熱可塑性樹脂Aが、オレフィン繰り返し単位と、側鎖に置換または非置換イミド基を有する繰り返し単位とからなる。

1つの実施態様では、フィルムの位相差値が20nm未満である。

1つの実施態様では、フィルムの位相差値が20nm以上である。この実施態様においては、位相差フィルムが提供される。

15 1つの実施態様では、フィルムの配向位相差が300nm以下である。

1つの実施態様では、上記フィルムが、延伸フィルムである。

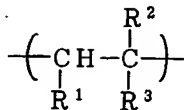
1つの実施態様では、上記フィルム面内の少なくとも1方向においてフィルムの耐繰疲労が30回以上である。

20 1つの実施態様では、上記フィルム面内の少なくとも1方向においてフィルムの引き裂き伝播強度が150gf/mm以上である。

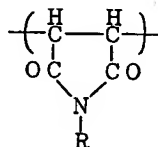
1つの実施態様では、フィルムの少なくとも一方の表面の表面エネルギーが50dyne/cm以上である。

1つの実施態様では、フィルムの厚み方向の位相差が50nm以下である。

25 1つの実施態様では、前記熱可塑性樹脂Aが、式(1)で表される繰り返し単位および式(2)で表される繰り返し単位を有し：



式 (1)



式 (2)

(ここで R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示す。R は炭素数 1～18 のアルキル基または 3～12 のシクロアルキル基を示す。)

5 ここで、該フィルム中の樹脂の合計重量を基準として、該熱可塑性樹脂 A の含有率が 50～90 重量%である。

1つの実施態様では、前記熱可塑性樹脂 B が、置換または非置換アクリロニトリル繰り返し単位と、置換または非置換スチレン繰り返し単位とを有し、ここで、
 該置換または非置換アクリロニトリル繰り返し単位が該熱可塑性樹脂 B のうち
 10 の 20 重量%から 50 重量%であり、そして

該置換または非置換スチレン繰り返し単位が該熱可塑性樹脂 B のうちの 50 重量%から 80 重量%である。

別の局面において本発明は、上記フィルムを製造する方法を提供する。この方法は、前記熱可塑性樹脂 A および前記熱可塑性樹脂 B を含む溶液を支持体上に流延する工程、および該溶液を乾燥する工程を包含する。
 15 また別の局面において本発明は、上記位相差フィルムと偏光板とが積層されて

いる楕円偏光板を提供する。

さらに別の局面において本発明は、上記位相差フィルムと偏光板とが積層されている円偏光板を提供する。

20 またさらに別の局面において本発明は、偏光子と、該偏光子の少なくとも片面を保護する保護フィルムとを有する偏光板を提供する。ここで、該保護フィルムは、上記本発明の透明フィルムである。

発明を実施するための最良の形態

発明の実施の形態

本発明のフィルムは、(A)側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂A、および、(B)側鎖に少なくとも置換または非置換フェニル基および
5 ニトリル基を有する熱可塑性樹脂B、を含有する樹脂組成物から作られる。

本発明のフィルムは、上記熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bのみから製造されることが好ましい。しかし、必要に応じて、上記熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂B以外に、第3の樹脂を用いてもよい。

なお、本明細書中においては、上記熱可塑性樹脂Aが共重合体樹脂である場合、
10 この共重合体を、「熱可塑性共重合体A」ともいう。また本明細書中においては、上記熱可塑性樹脂Bが共重合体である場合、この共重合体を、「熱可塑性共重合体B」ともいう。

(熱可塑性樹脂A)

15 本発明に用いられる熱可塑性樹脂Aは、側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂である。ここで、熱可塑性樹脂Aの主鎖は、任意の熱可塑性樹脂の主鎖であり得る。例えば、炭素のみからなる主鎖であってもよく、または炭素以外の原子が炭素間に挿入される主鎖であってもよい。あるいは炭素以外の原子からなる主鎖であってもよい。好ましくは、炭素のみからなる主鎖である。
20 例えば、炭化水素またはその置換体であり得る。具体的には例えば、主鎖は、付加重合により得られる主鎖であり得る。具体的には例えば、ポリオレフィンまたはポリビニルである。

また、主鎖は、縮合重合により得られる主鎖であってもよい。例えば、エステル結合、アミド結合などで得られる主鎖であり得る。

25 好ましくは、主鎖は、置換ビニルモノマーを重合させて得られるポリビニル骨格である。

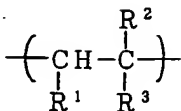
熱可塑性樹脂Aに置換もしくは非置換のイミド基を導入する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、置換もしくは非置換のイミド基を有するモノマーを重合することにより、置換もしくは非置換のイミド基を有する熱可塑性樹脂を得てもよい。また例えば、各種モノマーを重合して主鎖を形成した後、側鎖に置換もしくは非置換のイミド基を導入してもよい。例えば、置換もしくは非置換のイミド基を有する化合物を側鎖にグラフトさせてもよい。

イミド基が置換基で置換されている場合、当該置換基としては、イミド基の水素を置換し得る従来公知の置換基が使用可能である。具体的には例えば、アルキル基などである。

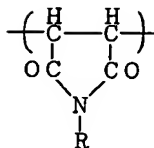
好ましくは、熱可塑性樹脂Aは、少なくとも1種のオレフィン（アルケン）から誘導される繰り返し単位と少なくとも1種の置換あるいは非置換マレイミド構造を有する繰り返し単位とを含有する共重合体（二元もしくはそれ以上の多元共重合体）である。

上記オレフィン・マレイミド共重合体は、公知の方法で合成され得る。例えば、特開平5-59193号公報、特開平5-195801号公報、特開平6-136058号公報および特開平9-328523号公報に記載されているように、二種類の単量体を直接共重合する方法、一方の単量体を重合して得られた重合体に他方の単量体をグラフト共重合する方法、後述する前駆重合体に対して高分子反応によりイミド結合を導入する方法などの各種方法により得ることができる。

特に好ましくは、熱可塑性樹脂Aは、下記式（1）で表される少なくとも1種のオレフィン（アルケン）から誘導される繰り返し単位と下記式（2）で表される少なくとも1種の置換あるいは非置換マレイミド構造を有する繰り返し単位を含有する。



式 (1)



式 (2)

(式 (1) において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示す。アルキル基の炭素数は、好ましくは 1～4 であり、より好ましくは、1～2 であり、特に好ましくは 1 である。)

- 5 (式 (2) において、 R は、水素、炭素数 1～18 のアルキル基、または炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。アルキル基の炭素数は、好ましくは 1～4 であり、より好ましくは、1～2 であり、特に好ましくは 1 である。シクロアルキル基の炭素数は、好ましくは 3～9 であり、より好ましくは、4～7 である。)

- 10 ここで、式 (1) の繰返し単位の含有量は、好ましくは、該熱可塑性樹脂 A の総繰返し単位を基準として、20～70 モル%である。より好ましくは、40～60 モル%であり、さらに好ましくは、45～55 モル%である。

- (式 (2) の繰返し単位の含有量は、該熱可塑性樹脂 A の総繰返し単位を基準として、好ましくは 30～80 モル%である。より好ましくは、40～60 モル%であり、さらに好ましくは、45～55 モル%である。式 (2) の繰返し単位の含有率が少なすぎるか、または多すぎる場合、得られるフィルムの耐熱性および機械的強度が低下しやすい。

- 熱可塑性樹脂 A は、式 (1) の繰返し単位と式 (2) の繰返し単位とを主成分として含むことが特に好ましい。1 つの実施態様では、式 (1) の繰返し単位と式 (2) の繰返し単位との合計が、熱可塑性樹脂 A 中の 50 モル%以上であり、好ましくは、70 モル%以上である。より好ましくは、80 モル%以上であり、さらに好ましくは、90 モル%以上である。好ましい実施態様では、式 (1) の繰返し単位と式 (2) の繰返し単位との和は 100 % である。しか

し、必要に応じて、後述する第3の繰り返し単位を用いてもよい。

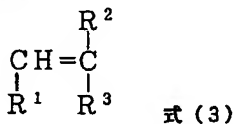
第3の繰り返し単位を用いる場合、第3の繰り返し単位は、熱可塑性共重合体Aの総繰り返し単位を基準として、好ましくは30モル%以下であり、より好ましくは20モル%以下であり、さらに好ましくは15モル%以下であり、特に好ましくは10モル%以下である。第3の繰り返し単位が多すぎる場合には、上記式(1)で表される繰り返し単位および式(2)で表される繰り返し単位の性能が充分に得られにくい。

また、第3の繰り返し単位を用いる場合、第3の繰り返し単位は、熱可塑性共重合体Aの総繰り返し単位を基準として、好ましくは1モル%以上であり、より好ましくは2モル%以上であり、さらに好ましくは3モル%以上であり、特に好ましくは5モル%以上である。第3の繰り返し単位が少なすぎる場合には、組成物全体として、第3の繰り返し単位による性能が充分に得られにくい。

なお、第3の繰り返し単位を用いる場合においても、式(1)の繰り返し単位と式(2)の繰り返し単位との比率は、第3の繰り返し単位が存在しない場合と同様の比率とすることが好ましい。

(式(1)の繰り返し単位)

式(1)の繰り返し単位(すなわち、オレフィン単位)を提供するオレフィン は、下記式(3)で表される。



(ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、式(1)と同じである。)

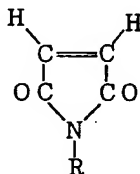
好ましいオレフィン系単量体の例は、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、2-メチル-1-ヘブテン、1-イソオクテン、2-メチル-1-オクテ

ン、2-エチル-1-ペンテン、2-エチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、および2-メチル-2-ヘキセン等である。イソブテンが最も好ましい。これらのオレフィン、単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組合せて用いてもよい。

5

(式(2)の繰り返し単位)

上記式(2)の繰り返し単位(マレイミド単位)は、対応するマレイミド化合物から誘導することができる。そのようなマレイミド化合物は、下記式(4)で表される：



10

式(4)

(ここで、Rは、式(2)と同様である。)

このようなマレイミド化合物の好ましい例を挙げると、マレイミド、並びに、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-1-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-s-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-n-ヘプチルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド、N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-シクロヘプチルマレイミド、およびN-シクロオクチルマレイミド等のN-置換マレイミドである。N-メチルマレイミドが最も好ましい。

20

これらのマレイミド化合物は、単独で用いてもよく、または2種以上を組み合

わせて用いてもよい。マレイミド化合物としては、N-置換マレイミドが好ましい。すなわち、式(4)において、Rが水素以外の基である化合物が特に好ましい。例えば、N-メチルマレイミドなどである。N-置換マレイミドにおいて、好ましいN置換基の例は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、ラウリル、ステアリル、シクロプロピル、シクロブチル、およびシクロヘキシル等である。

(第3の繰り返し単位)

本発明に用いる熱可塑性共重合体Aは、上記オレフィン単位およびマレイミド単位以外に、第3の繰り返し単位として、他の共重合性単量体を1種以上含有することができる。例えば、ビニル系単量体を含有することができる。そのような共重合性単量体には、アクリル酸メチルやアクリル酸ブチルのようなアクリル酸系単量体、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルのようなメタクリル酸系単量体、酢酸ビニル等のビニルエステル単量体、メチルビニルエーテルのようなビニルエーテル単量体等のビニル単量体、並びに無水マレイン酸のような不飽和二重結合を有する酸無水物、スチレンや α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン等の置換または非置換スチレン系単量体等が含まれる。これらの第3の繰り返し単位は、1種類の単量体であってもよく、2種以上の単量体を組み合わせることで第3の繰り返し単位としてもよい。フィルムの光学的特性を損なわない程度に第3の繰り返し単位を含有させることにより、熱可塑性共重合体Aの耐熱性を向上させたり、機械的強度を増大させたりすることができる。

(熱可塑性樹脂Aの重合方法)

熱可塑性樹脂Aは、例えば、上記オレフィンとマレイミド化合物とを既知の重合方法で重合させることにより製造することができる。この重合には、グラフト

重合も含まれる。あるいは、熱可塑性樹脂Aは、上記オレフィンとマレイン酸もしくは無水マレイン酸とを常法に従って重合させて前駆重合体を製造し、これにアミン化合物を反応させて前駆重合体の無水マレイン酸部位をイミド化させることによっても製造することができる。前駆重合体は、必要により上記第3の繰り返し単位を含んでもよい。あるいは前駆重合体は、非置換または置換マレイミドを含んでもよい。その場合に使用するアミン化合物としては、上記式(2)のマレイミド単位におけるイミド部位に対応するアミンが含まれる。より具体的には、式 $R-NH_2$ （ただし、Rは、式(2)に同じ。）で表されるアミン化合物が用いられ得る。例えばメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、i-プロピルアミン、n-ブチルアミン、s-ブチルアミン、t-ブチルアミン、およびシクロヘキシルアミン等のアルキルアミンやアンモニアその他、ジメチル尿素、ジエチル尿素等を好ましく用いることができる。この場合にも、上記式(1)の繰り返し単位および式(2)の繰り返し単位を有する熱可塑性樹脂が得られる。

本発明に用いる熱可塑性共重合体Aは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、または交互共重合体のいずれであってもよい。交互共重合体であることが好ましい。熱可塑性共重合体Aは、より好ましくは、マレイミド単位として、式(2)におけるRがメチル基、エチル基、イソプロピル基およびシクロヘキシル基から選ばれたアルキル基である少なくとも1種のマレイミド単位を含有し、オレフィン単位として、式(1)における R^1 が水素であり、 R^2 および R^3 がそれぞれメチル基である少なくとも1種のオレフィン単位を含有する熱可塑性共重合体である。これらの製造方法は、例えば、特開平5-59193号公報、特開平5-195801号公報、特開平6-136058号公報および特開平9-328523号公報にも記載されている。

ここで、本明細書中でモノマーについて「単位」という場合には、当該モノマーが重合した後に残る残基のことをいう。具体的には、「マレイミド単位」とは、用いられた1つのマレイミド分子が重合した後に残る残基をいう。同様に「オレ

フィン単位」とは、用いられた1つのオレフィンモノマーが重合した後に残る残基をいう。

さらに好ましくは、熱可塑性共重合体Aは、マレイミド単位としてN-メチルマレイミド単位を含有し、オレフィン単位としてイソブチレン単位を含有する。

5 熱可塑性共重合体Aは、N-置換マレイミドとイソブテンとの交互共重合体であることが特に好ましい。

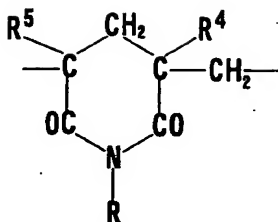
熱可塑性樹脂Aは、 1×10^3 以上の重量平均分子量を有することが好ましい。より好ましくは、 1×10^4 以上である。

10 熱可塑性樹脂Aは、 5×10^5 以下の重量平均分子量を有することが好ましい。より好ましくは、 5×10^5 以下である。

熱可塑性樹脂Aのガラス転移温度は、 80°C 以上であることが耐熱性の点で好ましい。より好ましくは 100°C 以上であり、更に好ましくは 130°C 以上である。

15 また、別の好ましい、側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂Aとして、グルタリイミド系熱可塑性樹脂を用いることができる。グルタリイミド系樹脂は、特開平2-153904号公報等に記載されているように、グルタリイミド構造単位とアクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチル構造単位とを有する。

20 下記式(5)で表される繰り返し単位を有するグルタリイミド系樹脂が、好ましく使用され得る。



(式5)

(ここで、 R^4 は水素またはメチルであり、 R^5 は水素または炭素数1～8のア
ルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示す。)

熱可塑性樹脂A、例えば、上記グルタルイミド系樹脂中には必要に応じ第3の
5 単量体が共重合されていてもかまわない。好ましい第3の単量体の例としては、
ブチルアクリレートなどのアクリル系単量体、スチレン、置換スチレン、または
 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体、アクリロニトリルまたはメタクリ
ロニトリル等のニトリル系単量体、あるいは、マレイミド、N-メチルマレイミ
ド、またはN-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体を用いることがで
10 きる。これらの第3の単量体は、グルタルイミド系樹脂と直接共重合されても良
い。また、グルタルイミド系樹脂とグラフト共重合されてもよい。

好ましいイミド基の含有量は、イミド基を有する繰り返し単位の存在率として、
熱可塑性樹脂A中の繰り返し単位の総量のうちの40～80モル%である。これ
らのグルタルイミド系樹脂の例は、例えば、米国特許4246374号などに開
示されている。
15

上述した熱可塑性樹脂Aを用いて得られるフィルムは、可撓性が比較的乏しく
裂けやすいという性質を有する。中でも、イソブチレン・置換マレイミド系共重
合体からなるフィルムは、特に可撓性が乏しく裂けやすい。しかし、熱可塑性樹
脂Aに熱可塑性樹脂B（例えば、アクリロニトリル・スチレン系共重合体）をブ
20

レンドすることにより、フィルムの機械的特性を向上させることができる。

(熱可塑性樹脂B)

5 本発明に用いられる熱可塑性樹脂Bは、置換または非置換フェニル基とニトリル基とを側鎖に有する熱可塑性樹脂である。ここで、熱可塑性樹脂Bの主鎖は、任意の熱可塑性樹脂の主鎖であり得る。例えば、炭素のみからなる主鎖であってもよく、または炭素以外の原子が炭素間に挿入される主鎖であってもよい。あるいは炭素以外の原子からなる主鎖であってもよい。好ましくは、炭素のみからなる主鎖である。例えば、炭化水素またはその置換体であり得る。具体的には例えば、
10 ば、主鎖は、付加重合により得られる主鎖であり得る。具体的には例えば、ポリオレフィンまたはポリビニルである。

また、主鎖は、縮合重合により得られる主鎖であってもよい。例えば、エステル結合、アミド結合などで得られる主鎖であり得る。

好ましくは、主鎖は、置換ビニルモノマーを重合させて得られるポリビニル骨格である。
15

熱可塑性樹脂Bに置換または非置換フェニル基を導入する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、置換または非置換フェニル基を有するモノマーを重合することにより、置換または非置換フェニル基を有する熱可塑性樹脂を得てもよい。また例えば、各種モノマーを重合して主鎖を形成した後、側鎖に置換または非置換フェニル基を導入してもよい。例えば、置換もしくは非置換のフェニル基を有する化合物を側鎖にグラフトさせてもよい。
20

フェニル基が置換基で置換されている場合、当該置換基としては、フェニル基の水素を置換し得る従来公知の置換基および置換位置が使用可能である。具体的には置換基は、例えば、アルキル基などである。

25 熱可塑性樹脂Bにニトリル基を導入する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、ニトリル基を有するモノマーを重合することにより、ニ

トリル基を有する熱可塑性樹脂を得てもよい。また例えば、各種モノマーを重合して主鎖を形成した後、側鎖にニトリル基を導入してもよい。例えば、ニトリル基を有する化合物を側鎖にグラフトさせてもよい。

5 本発明に用いられる熱可塑性樹脂Bは、好ましくは、不飽和ニトリル化合物から誘導される繰り返し単位（ニトリル単位）とスチレン系化合物から誘導される繰り返し単位（スチレン系単位）とを含む共重合体（二元もしくは三元以上の多元共重合体）である。従って、アクリロニトリル・スチレン系の共重合体を好ましく用いることができる。

10 (ニトリル化合物)

不飽和ニトリル化合物としては、シアノ基および反応性二重結合を有する任意の化合物が使用可能である。好ましい例は用いる熱可塑性樹脂AおよびBにより異なる。

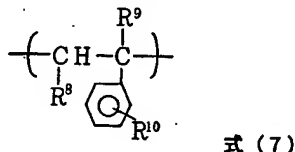
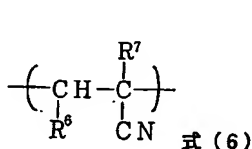
15 上記の好ましい熱可塑性共重合体Bを構成する不飽和ニトリル化合物の好ましい例を挙げると、例えば、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルのような α -置換不飽和ニトリル、ならびにフマロニトリルのような α 、 β -二置換オレフィン性不飽和結合を有するニトリル化合物である。

(スチレン系化合物)

20 スチレン系化合物としては、フェニル基および反応性二重結合を有する任意の化合物が使用可能である。好ましい例は、用いる熱可塑性樹脂AおよびBにより異なる。

25 上記の好ましい熱可塑性共重合体Bを構成するスチレン系化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレンまたはクロロスチレン等の非置換または置換スチレン系化合物、および、 α -メチルスチレン等の α -置換スチレン系化合物を用いることができる。

特に好ましい実施態様では、熱可塑性樹脂Bは、下記式(6)で示される不飽和ニトリル単位と下記式(7)で示されるスチレン系単位を含む。



(式6において、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示す。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは、1～2である。)

(式7において、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^{10} は、水素、炭素数1～8のアルキル基、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基またはニトロ基を示す。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～4であり、より好ましくは、1～3である。さらに好ましくは、1～2である。アルコキシ基の炭素数は、好ましくは、1～20であり、より好ましくは、1～8であり、さらに好ましくは、1～4である。)

上記の好ましい熱可塑性共重合体Bを構成する不飽和ニトリル化合物の好ましい例は、 α -置換不飽和ニトリル、および α 、 β -二置換オレフィン性不飽和結合を有するニトリル化合物である。 α -置換不飽和ニトリルの例としては、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどが挙げられる。 α 、 β -二置換オレフィン性不飽和結合を有するニトリル化合物の例としては、フマロニトリルが挙げられる。より好ましくは、不飽和ニトリル化合物は、アクリロニトリルである。

上記の熱可塑性共重合体Bを構成するスチレン系化合物の好ましい例としては、非置換または置換スチレン系化合物、および α -置換スチレン系化合物が挙げられる。非置換または置換スチレン系化合物の例としては、スチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレンおよびクロロスチレンなどが挙げられる。 α -置換スチレン系化合物の例としては、 α -メチルスチレン等が挙げられる。より好ましい

実施態様では、スチレン系化合物は、スチレンである。

- 熱可塑性樹脂B中の総繰返し単位を基準として、式(6)の繰返し単位は、好ましくは、10～70重量%であり、より好ましくは20～60重量%であり、さらに好ましくは20～50重量%である。特に好ましくは20～40重量%である。最も好ましくは、20～30重量%である。

熱可塑性樹脂B中の総繰返し単位を基準として、式(7)の繰返し単位は、好ましくは、30～70重量%であり、より好ましくは40～80重量%であり、さらに好ましくは50～80重量%である。特に好ましくは60～80重量%である。最も好ましくは、70～80重量%である。

- 式(6)の繰返し単位が20～30重量%であり、かつ式(7)の繰返し単位が70～80重量%である場合は非常に好ましい結果を与える。

スチレン系繰返し単位またはニトリル系繰返し単位が多すぎる場合には、熱可塑性樹脂Aとの相溶性が乏しくなり、得られるフィルムの透明性が低下しやすく、かつヘーズが大きくなりやすい。

- 熱可塑性共重合体Bは、不飽和ニトリル単位とスチレン系単位とを主成分として含むことが特に好ましい。不飽和ニトリル単位とスチレン系単位との合計が、熱可塑性共重合体Bの70重量%以上であることが好ましい。より好ましくは80重量%以上であり、さらに好ましくは90重量%であり、特に好ましくは95重量%以上である。勿論、100重量%としてもよい。

- 熱可塑性共重合体Bは、不飽和ニトリル単位とスチレン系単位とを主成分として含むことが特に好ましい。1つの好ましい実施態様では、式(6)の繰返し単位と式(7)の繰返し単位との和は100%である。不飽和ニトリル単位とスチレン系単位との合計が、熱可塑性共重合体Bの70重量%以上であることが好ましい。より好ましくは80重量%以上であり、さらに好ましくは90重量%であり、特に好ましくは95重量%以上である。しかし、必要に応じて、後述する第3の繰返し単位を用いてもよい。

(第3の繰り返し単位)

熱可塑性共重合体Bは、上記ニトリル単位とスチレン系単位以外に、第3の繰
り返し単位として、必要に応じて、他の共重合性単量体を含有していてもかまわ
ない。そのような第3の繰り返し単位には、好ましくは、ブチルアクリレート等
のアクリル系単量体、エチレンおよびプロピレン等のオレフィン系単量体が挙げ
られる。これらの単量体を1種または2種以上を共重合させることにより、得ら
れたフィルムの可撓性を向上させることができる。また、第3の繰り返し単位と
しては、N-置換マレイミドを用いることもできる。N-置換マレイミド、特に
フェニルマレイミドを共重合成分として用いることにより、樹脂の耐熱性を向上
させることができる。

第3の繰り返し単位を用いる場合、第3の繰り返し単位は、熱可塑性共重合体
Bの重量を基準として、好ましくは30重量%以下であり、より好ましくは20
重量%以下であり、さらに好ましくは15重量%以下であり、特に好ましくは1
0重量%以下である。第3の繰り返し単位が多すぎる場合には、上記式(1)で
表される繰り返し単位と式(2)で表される繰り返し単位との性能が十分に得ら
れにくい。

また、第3の繰り返し単位を用いる場合、第3の繰り返し単位は、熱可塑性共
重合体Bの重量を基準として、好ましくは1重量%以上であり、より好ましくは
2重量%以上であり、さらに好ましくは3重量%以上であり、特に好ましくは5
重量%以上である。第3の繰り返し単位が少なすぎる場合には、組成物全体とし
て、第3の繰り返し単位による性能が十分に得られにくい。

なお、第3の繰り返し単位を用いる場合においても、式(6)の繰り返し単位
と式(7)の繰り返し単位との比率は、第3の繰り返し単位が存在しない場合と
同様の比率とすることが好ましい。

(熱可塑性樹脂Bの重合方法)

熱可塑性樹脂Bは、上述した単量体を直接共重合させることにより得られ得る。スチレン系化合物の重合体および不飽和ニトリル化合物の重合体の一方に、他方をグラフト共重合させてもよい。また、ゴム弾性を有するアクリル系重合体にスチレン系化合物および不飽和ニトリル系化合物をグラフト重合させることにより好ましい樹脂を得ることができる。

特に好ましい熱可塑性樹脂は、不飽和ニトリル化合物としてアクリロニトリルを含有し、スチレン系化合物としてスチレンを含有する共重合体である。これらの共重合体はAS樹脂またはAAS樹脂などとして知られている。

熱可塑性樹脂Bは、 1×10^3 以上の重量平均分子量を有することが好ましい。より好ましくは、 1×10^4 以上である。

熱可塑性樹脂Bは、 5×10^6 以下の重量平均分子量を有することが好ましい。より好ましくは、 5×10^5 以下である。

熱可塑性樹脂中の不飽和ニトリル系繰り返し単位の含有量としては20～60重量%が好ましく、より好ましくは20～50重量%である。また、スチレン系繰り返し単位の含有量は、40～80重量%が好ましく、より好ましくは50～80重量%である。特に、不飽和ニトリル系繰り返し単位が20～30重量%であり、かつスチレン系繰り返し単位が70～80重量%である場合には更に好ましい結果を与える。スチレン系繰り返し単位またはニトリル系繰り返し単位が多すぎる場合には、フィルム中の分子の配向による位相差が大きくなりやすい。また、波長依存性が高くなってしまいやすい。さらに、上記熱可塑性樹脂Aとの相溶性が低下しやすく、得られたフィルムのヘーズが大きくなりやすい。このため、スチレン系繰り返し単位またはニトリル系繰り返し単位が多すぎる場合には、実用的な透明フィルムを得ることが難しくなる。

(組成物の調製)

本発明に用いる樹脂組成物を得る方法としては、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとを混合してフィルム成形機に投入し得る状態とすることができる限り、公知の任意の方法が採用され得る。

例えば、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとを単に混合することにより樹脂組成物を得る方法、および熱可塑性樹脂AおよびBを熱熔融混練して樹脂組成物を得る方法などが挙げられる。

(熱可塑性樹脂AとBとの比)

本発明のフィルムに用いる熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの比率は、目的とするフィルムに求められる位相差に応じて選択される。熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの比率により、位相差の発現しやすさが大きく変動し、そして最終的に得られるフィルムの位相差が大きく変動するからである。

(位相差を有さないフィルムの製造)

以下に、位相差を有さないフィルムの製造方法を説明する。

熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの配合比を適切に選択することにより、フィルム加わる応力により分子が配向しても、実質的に位相差が発現されないフィルムを得ることができる。すなわち、延伸しても実質的に位相差が発現されないフィルムを得ることができる。言い換えると、実質的に位相差を有さない延伸フィルムが得られる。このような特性を示す好ましい配合比は熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bの種類に依存する。一般的には、使用する熱可塑性樹脂BおよびAに含まれるフェニル基モル数Pに対する熱可塑性樹脂AおよびBに含まれるイミド基モル数Iの比 (I/P 比) が1.3以上であることが好ましく、1.4以上がより好ましく、さらに好ましくは1.5以上である。また、2.9以下であることが好ましく、2.6以下であることがより好ましく、2.4以下がさらに好ましい。1つの実施態様では、 I/P 比を1.7~2.9とすることが好ま

しい。I/P比を1.8~2.6とすることがより好ましい。

別の実施態様では、I/P比を1.3~2.0とすることが好ましく、I/P比を1.5~1.9とすることがより好ましい。

熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの配合比は、一般的には、熱可塑性樹脂A
5 の含有量がフィルム中の樹脂の総量のうちの50~95重量%であることが好ま
しく、60~95重量%であることがより好ましく、さらに好ましくは、65~
90重量%である。熱可塑性樹脂Bの含有量は、フィルム中の樹脂の総量のうち
の5~50重量%であることが好ましく、より好ましくは5~40重量%であり、
さらに好ましくは、10~35重量%である。熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂B
10 とは熱可塑性樹脂A 65~80重量%に対して、熱可塑性樹脂B 20~35重
量%の割合で配合することが更に好ましく、熱可塑性樹脂A 65~75重量%に
対して、熱可塑性樹脂B 25~35重量%の割合が特に好ましい。

熱可塑性樹脂AまたはBが多すぎる場合には、延伸フィルムにした場合、平面
方向または厚み方向の位相差が大きくなりやすい。

15 熱可塑性樹脂Aが主としてイソブチレンおよびN-メチルマレイミドからなる
共重合体であり、かつ熱可塑性樹脂Bが主としてアクリロニトリルおよびスチレ
ンからなる共重合体である場合には、アクリロニトリルの含有量を、20~50
重量%とすることが好ましく、25~40重量%とすることがより好ましい。さ
らに好ましくは26~29重量%である。また、スチレンの含有量を、50~8
20 0重量%とすることが好ましく、60~75重量%とすることがより好ましい。
71~74重量%とすることがさらに好ましい。

特に、アクリロニトリルの含有量を26~29重量%とし、また、スチレンの
含有量を71~74重量%とする事により、熱可塑性樹脂Bは熱可塑性樹脂Aと
0~80重量%の組成範囲で良好な相溶性を示す。上記配合では、広い範囲で、
25 熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの良好な相溶性が示される。そしてフィルム
の平面方向および厚み方向の両方において位相差が極めて小さい延伸フィルムを

得ることができる。熱可塑性樹脂A：熱可塑性樹脂Bの重量比は50：50～80：20が好ましい。60：40～80：20がより好ましく、60：40～75：25がさらに好ましい。

このような好ましい組成を適宜選択することにより、実質的に複屈折を示さない延伸フィルムを得ることができる。また全光線透過率が高く、かつヘーズが小さいフィルムを得ることができる。熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの組成比を適切に調節すれば、得られるフィルム中の分子の配向による位相差が小さくなり得るからである。

つまり、上述した組成とすることにより、フィルムの平面方向の位相差を低くすることができる。具体的には例えば、好ましくはフィルムの平面方向の位相差が10 nm以下となり、より好ましくは5 nm以下となる。また、フィルム厚み方向の位相差を50 nm以下に制御することができ、より好ましい実施態様では、20 nm以下に制御することができる。さらに配向位相差を好ましくは100 nm以下、より好ましくは50 nm以下とすることができ、実質的に複屈折を示さないフィルムであって、かつ、光線透過率が85%以上、より好ましくは88%以上、さらに好ましくは90%以上、ヘーズが2%以下、好ましくは1%以下の透明フィルムを得ることができる。特に好ましい実施態様では、ヘーズが0.5%以下に制御され得る。

なお、フィルムの平面方向の位相差が10 nm以下であり、かつフィルム厚み方向の位相差が50 nm以下である場合、一般的には、実質的に複屈折がないと評価することができる。

光線透過率が85%以上、かつヘーズが2%以下であるフィルムであれば、各種光学用途の高性能フィルムとして使用することができる。

(他の配合材料)

本発明のフィルムは、必要に応じて、可塑剤、熱安定剤、加工性改良剤、紫外

線吸収剤、またはフィラー等の公知の添加剤、あるいは上記熱可塑性樹脂AおよびB以外の樹脂を含有してもよい。なお、本明細書中では、このような、熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂B以外の樹脂を、「第3の樹脂」ともいう。

5 好ましい実施態様においては、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの和は100重量%である。しかし、必要に応じて、上記第3の樹脂を用いてもよい。

未延伸のフィルムの機械的特性を向上させるために可塑剤や可撓性を有する高分子などをフィルムを調製するための樹脂組成物に添加してもよい。しかしこれらの材料を用いると、ガラス転移温度が低下して耐熱性が損なわれる虞があり、あるいは透明性が損なわれる等の虞がある。このため、
10 これらの可塑剤または可撓性高分子を用いる場合、その添加量は、フィルムの性能を妨げない量とするべきである。好ましくは、樹脂組成物中の10重量%以下である。より好ましくは、5重量%以下であり、さらに好ましくは3重量%以下である。

熱可塑性樹脂Aのイミド含有率が高い場合、具体的には、例えば、熱可塑性樹脂Aのマレイミド単位の含有率が40モル%以上であるような場合には、得られるフィルムは硬く脆くなる傾向にあるため、少量の可塑剤を加えれば、フィルムの応力白化や裂けを防止することができるので有効である。このような可塑剤としては、従来公知の可塑剤が使用可能である。

20 (可塑剤)

好ましく使用可能な可塑剤を以下に例示する。フタル酸系可塑剤の例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-n-デシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジ-n-ドデシル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、およびイソフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。脂肪族二塩基酸系可塑剤の例

としては、アジピン酸ジ-*n*-デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、およびセバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。リン酸エステル系可塑剤の例としては、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸-2-エチルヘキシル、およびリン酸トリクレジルなどが挙げられる。エポキシ系可塑剤の例としては、エポキシ化大豆油、およびエポキシ化トール油脂肪酸-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。脂肪酸エステル系可塑剤の例としては、ステアリン酸ブチル、オレイン酸ブチル、塩素化パラフィン、および塩素化脂肪酸メチルなどが挙げられる。高分子系添加剤の例としては、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール安息香酸エステル、および、エステル基を含有する高分子化合物（アジピン酸、セバシン酸、またはフタル酸などの2塩基酸と、1, 2-プロピレングリコールまたは1, 3-プロピレングリコールなどとの重縮合物）などが挙げられる。

これらの添加剤の中でも、芳香族基を含まない、アジピン酸ジ-*n*-デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル、エポキシ化大豆油、エポキシ化トール油脂肪酸-2-エチルヘキシル、ステアリン酸ブチル、オレイン酸ブチル、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸メチル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、あるいはエステル基を含有する高分子化合物（アジピン酸またはセバシン酸などの2塩基酸と1, 2-プロピレングリコールまたは1, 3-プロピレングリコールなどとの重縮合物）などの可塑剤が好ましい。これらの可塑剤は、可視領域短波長側に吸収を持たないため、位相差の波長依存性に悪影響を与えないので、特に好ましい添加剤である。これらの可塑剤は上記のフィルム配合材料100重量部に対して、好ましくは、20重量部以下の範囲で添加される。より好ましくは、1

0重量部以下である。添加量が多すぎると、添加剤がブリードしてロール表面を汚染したり、連続的にロールフィルムを取得できないおそれがある。

(第3の樹脂)

- 5 上記第3の樹脂とは、上記熱可塑性樹脂AおよびB以外の樹脂をいう。第3の樹脂は熱可塑性樹脂であってもよく、熱硬化性樹脂であってもよい。好ましくは熱可塑性樹脂である。また、第3の樹脂は単独の樹脂であってもよく、または複数種類の樹脂のブレンドであってもよい。第3の樹脂を用いる場合の使用量は、樹脂組成物中に使用される樹脂の合計、すなわち、熱可塑性樹脂AおよびBなら
10 びに第3の樹脂の合計量のうちの30重量%以下であることが好ましく、より好ましくは20重量%以下であり、さらに好ましくは10重量%以下である。また、使用される樹脂の合計量のうちの1重量%以上であることが好ましく、より好ましくは2重量%以上であり、さらに好ましくは3重量%以上である。

- 15 第3の樹脂が多すぎる場合には、熱可塑性樹脂AおよびBの性能が充分に発揮されにくい。また、熱可塑性樹脂AおよびBとの相溶性が低い樹脂を多く用いると、得られるフィルムの光学的性能が低下しやすい。第3の樹脂が少なすぎる場合には、第3の樹脂の添加効果が得られにくい。

- 20 なお、第3の樹脂を用いる場合であっても、熱可塑性樹脂Aと、熱可塑性樹脂Bとの配合比は、第3の樹脂を用いない場合と同様に、前述した比率であることが好ましい。

(フィラー)

- 25 必要に応じて、本発明のフィルムには、フィルムの滑り性を改善する目的で、または他の目的でフィラーを含有させても良い。フィラーとしては、フィルムに用いられる従来公知の任意のフィラーが使用可能である。フィラーは、無機の微粒子であってもよく、または有機の微粒子であってもよい。無機微粒子の例とし

ては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、および酸化ジルコニウムなどの金属酸化物微粒子、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、およびケイ酸マグネシウムなどのケイ酸塩微粒子、ならびに炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、およびリン酸カルシウムなどが

5 挙げられる。有機微粒子の例としては、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、および架橋スチレン系樹脂などの樹脂微粒子を挙げることができる。

(紫外線吸収剤)

本発明のフィルムには、必要に応じて紫外線吸収剤を含有させることができる。

10 フィルムに紫外線吸収剤を含有させれば、フィルムの耐候性が向上する。さらに、そのフィルムを用いる液晶表示装置の耐久性も改善することができるので、実用上好ましい。従来公知の任意の紫外線吸収剤が、本発明のフィルムに使用可能である。紫外線吸収剤の具体例としては、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール、および2-ベンゾトリアゾール-2-イル-4, 6-

15 ジ-*t*-ブチルフェノール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル) オキシ]-フェノールなどのトリアジン系紫外線吸収剤、ならびにオクタベンゾン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤等が挙げられる。

また、本発明のフィルムには、必要に応じて、紫外線吸収剤以外の光安定剤を

20 添加することができる。具体的には、例えば、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系光安定剤、またはビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤を使用することができる。

(フィルムの製造)

上記樹脂組成物をフィルムの形態に成形する方法としては、従来公知の任意の

方法が可能である。例えば、溶液流延法および熔融成形法等などが挙げられる。そのいずれをも採用することができる。熔融成形法の例としては、熔融押し法、インフレーション法などが挙げられる。

5 好ましい実施態様においては、フィルムを成形する前に、用いる樹脂組成物を予備乾燥しておく。予備乾燥により、フィルムの発泡などの欠陥を防ぐことができるので非常に有用である。

フィルムを成形する際には、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとを単に混合した樹脂組成物を用いてフィルムを成形してもかまわない。予め熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとを熱熔融混練してペレットなどの形態の材料を得、その後、そのペレットなどの形態の材料を用いてフィルムの形状に成形してもかまわない。

(熔融成形法)

本発明のフィルムは加工時の分子配向による位相差が出にくいという特徴を有しているので、熔融成形法によりフィルムを成形する方法も、好ましい方法である。

15 熔融成形法でフィルムを成形する場合、公知の任意の方法を採用できる。例えば、Tダイ法またはインフレーション法などの熔融押し出し法が採用され得る。また、カレンダー法、熱プレス法、射出成型法なども採用され得る。良好な厚み精度を有する幅広のフィルムを得やすいと言う点で、Tダイを用いた熔融成形法が好ましい。

(溶液流延法)

極めて均一な厚み精度を有するフィルムを得ることができるという点で、溶液流延法も好ましい方法である。溶液流延法によれば、ダイライン等の欠陥が無いフィルムを得ることができる。また、フィルム厚みのバラツキが小さいフィルムを容易に得ることができる。例えば、厚みのばらつきが5%以内のフィルムを容

易に得ることができる。さらに、位相差の小さい、光学的に等方なフィルムを容易に得ることができる。なお、流延のことを本明細書中では、キャストイングともいう。

5 溶剤流延法に用いることのできる溶剤は、公知の溶剤から選択され得る。塩化メチレンおよびトリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶剤は上記熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bを溶解しやすく、また沸点も低いため好ましい溶剤である。また、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどの、極性の高い非ハロゲン系の溶剤も用いることができる。さらに、トルエン、キシレンおよびアニソール等の芳香族系溶剤、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロ
10 フランおよびピラン等の環状エーテル系溶剤、ならびにメチルエチルケトン等のケトン系の溶剤も使用可能である。これらの溶剤は単独で使用してもよい。また、複数種を混合して用いてもよい。

溶剤の使用量は、キャストイングを充分に行える程度に熱可塑性樹脂を溶解し得る限り、任意の量とすることができる。なお、本明細書中で「溶解」とは、キャストイングを充分に行える程度の均一な状態で樹脂が溶媒中に存在していることをいう。必ずしも、完全に溶質が溶媒に溶解していることを必要としない。同様に、「溶液」とは、キャストイングを充分に行える程度の均一な状態で樹脂が溶媒中に存在している液体をいう。

15 また例えば、アルコール等の非溶剤 (non-solvent) を混合して、溶剤の蒸発速度を制御することも、表面性の優れたフィルムを得るためには好ましい方法である。なおここで、非溶剤とは、上記樹脂の溶解性が乏しいために、単独で用いた場合、樹脂を溶解することができない液体をいう。

25 溶液流延法によりフィルムを成形する場合には、熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bを前記溶剤に溶解する。上述した本発明のフィルムに使用される熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bは、前記適切な組成で上記溶剤中に配合されることにより、容易に、実質的に均一な溶液を与える。なお、溶解の前に、予め熱可

塑性樹脂AおよびBを熱溶融混練してペレットなどの形状に成形しておいて、その後、溶剤に溶解してもかまわない。

溶液中の樹脂濃度は、好ましくは、1重量%～90重量%であり、より好ましくは、5重量%～70重量%であり、さらに好ましくは、10重量%～50重量%である。

次いで、得られた溶液を支持体上に流延する。流延の方法としては、従来公知の任意の方法が使用可能である。流延の際に用いられる、好ましい支持体としては、ステンレス製のエンドレスベルトを用いてもよい。あるいはポリイミドフィルムまたはポリエチレンテレフタレートフィルム等のような、フィルムを用いることも出来る。これらのフィルムは、延伸されていてもよい。1軸延伸フィルムであってもよく、2軸延伸フィルムであってもよい。2軸延伸フィルムが好ましい。

次いで、得られた中間製品を乾燥して、フィルムを得る。一つの実施態様では、流延により得られた中間製品を、支持体上で残存溶剤量が1%以下になるまで乾燥してもよい。また別の実施態様では、中間製品が自己支持性を有するまでに溶剤を乾燥した時点で、支持体から剥離することができる。必要に応じて、自己支持性を有するまでに乾燥されて得られたフィルムを支持体から剥離した後、更に乾燥することも可能である。

乾燥方法としては、従来公知の任意の乾燥方法が使用可能である。具体的には、例えば、フロート法や、テンターあるいはロール搬送法が利用できる。

(位相差を有さないフィルムの位相差)

位相差を実質的に有さないフィルムの実施態様において、本発明のフィルムの位相差値は、20 nm以下である。より好ましくは10 nm以下であり、更に好ましくは5 nm以下である。

本明細書中では、便宜上、フィルムの位相差が20 nm未満である場合、「位

相差を有さない」または「実質的に位相差がない」という。位相差が20 nm以下のフィルムは、各種光学用途において、位相差を実質的に有さないフィルムとして有用である。

5 (厚み方向の位相差)

フィルムの面内位相差のみならず、厚み方向の位相差を制御することも、特にフィルム位相差の視野角依存性を低減するためには重要である。フィルム厚み方向の位相差は、フィルム面内の最大屈折率を n_x とし、 n_x と直交する方向の屈折率を n_y とし、フィルム厚み方向の屈折率を n_z とし、そしてフィルムの厚みを d としたとき、

$$|(n_x + n_y) / 2 - n_z| \times d$$

で表される。本発明のフィルムは位相差を発現しにくいため、厚み方向の位相差も小さいフィルムを得ることができる。実質的に位相差がない本発明のフィルムの好ましい厚み方向の位相差は、200 nm以下であり、より好ましくは100 nm以下、更に好ましくは50 nm以下、特に好ましくは20 nm以下である。

(配向位相差)

分子の配向による位相差の発現しやすさは、一定条件下でフィルムを延伸することにより発現する位相差(配向位相差)で評価することが可能である。本明細書中では、一定条件下でフィルムを延伸することにより発現する位相差を配向位相差という。配向位相差は、例えば、以下のように測定される。

幅5 cm、長さ25 cmのフィルムの両短辺を保持して、ガラス転移温度にて1分保つ。長さ方向へ0.2 m/分の速度で一軸に延伸して、延伸倍率1.5倍の延伸フィルムを得る。得られた延伸フィルムを冷却する。延伸フィルム中央部の位相差を測定する。また、別途延伸フィルムの厚みを測定する。測定された延伸フィルム中央部の位相差および厚みから、フィルム厚み100 μmの場合の位

相差を計算して、配向位相差とする。

一般的に光学フィルムとして使用されているビスフェノールAタイプのポリカーボネートは1000 nm以上の大きな配向位相差を示す。しかし、熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bを好ましい組成比で混合したフィルムは、配向位相差を、好ましくは300 nm以下、より好ましくは200 nm以下、更に好ましくは100 nm以下とすることができる。更に、この範囲で組成を変化させることにより、配向位相差を制御することが可能である。驚くべきことに、組成を最適化することにより、配向位相差が50 nm以下の極めて位相差の発現されにくいフィルムを得ることができる。

このように、熱可塑性樹脂AおよびBを前記特定の組成とする事により、光線透過率が高く、ヘーズが小さい、光学的に極めて透明なフィルムを得ることができる。そして、得られたフィルムは、フィルムに働く応力等に起因した分子の配向による位相差が発現しにくいという特徴を有する。更に、比較的配向位相差の大きな本発明のフィルムを、延伸して意図的に位相差を付与した場合、フィルム位相差の測定波長依存性が他の従来のフィルム（例えば、ポリカーボネートのフィルム）と比較して小さいという特徴を有する。かつ、熱可塑性樹脂AおよびBの組成を変えることにより配向位相差を制御することが可能であるという特徴を有しており、液晶表示装置用途に用いる場合、特に有用である。

20 (耐揉疲労)

本発明によれば、良好な耐揉疲労を有するフィルムが得られる。耐揉疲労は、JIS C5016に準拠して測定することができる。例えば、東洋精機製作所社製、MIT耐揉疲労試験機(FOLDING ENDURANCE TESTER)D型などが測定装置として使用可能である。フィルムの耐揉疲労は、好ましくは、30回以上である。より好ましくは、50回以上であり、さらに好ましくは、100回以上である。特に好ましくは150回以上である。

本明細書中では、フィルムの面内の少なくとも1つの方向で上述した耐揉疲労が得られれば、そのフィルムはその耐揉疲労を有するという。フィルム面内の互いに直交する2つの方向において、上記の良好な耐揉疲労（すなわち、30回以上、50回以上、100回以上、もしくは150回以上）を有することが好ましい。

なお、本明細書においては、他に断りがない限り、耐揉疲労とは、厚みが50 μ であるフィルムの場合の耐揉疲労をいう。あるいは、厚みが50 μ 以外のフィルムの場合であれば、厚みが50 μ のフィルムに換算された耐揉疲労をいう。すなわち、50 μ 以外のフィルムの場合であれば、そのフィルムの組成および延伸状態がまったく同じであってかつ厚みのみを50 μ に変更したフィルムの耐揉疲労を測定して、本明細書にいうフィルムの耐揉疲労の値とする。例えば、厚みが30 μ のフィルムがある場合であれば、その厚みを50 μ に変更した以外は、材料の組成および延伸状態などがすべて同じフィルムを作製し、その50 μ のフィルムで評価した結果を、当該30 μ のフィルムの耐揉疲労の値とする。

(引き裂き伝播強度)

本発明によれば、良好な引き裂き伝播強度を有するフィルムが得られる。引き裂き伝播強度は、JIS K7128（トラウザー法）に従って測定することができる。測定装置としては、例えば、島津製作所製のオートグラフなどが使用可能である。フィルムの引き裂き伝播強度は、好ましくは、150 gf/mm以上である。より好ましくは、180 gf/mm以上である。さらに好ましくは、200 gf/mm以上である。

・ 本明細書中では、フィルムの面内の少なくとも1つの方向で上述した引き裂き伝播強度が得られれば、そのフィルムはその引き裂き伝播強度を有するという。フィルム面内の互いに直交する2つの方向において、上記好ましい引き裂き伝播強度（すなわち、150 gf/mm以上、180 gf/mm以上、もしくは20

0 g f /mm以上) を有することがより好ましい。

(延伸)

熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bから得られた未延伸フィルムは、通常、
5 機械的強度が低い場合が多い。特に繰り返しの屈曲に対する耐久性を表す耐揉疲労が10回程度以下である場合が多い。また、引き裂き伝播強度も100～120 g f /mm程度である場合が多い。このため、未延伸の広幅のフィルムは、工業的な取り扱い性の点でやや不利である。しかし、本発明者らは、上述したように、フィルムを延伸することによりこれらの機械的強度が大幅に改善されること
10 を見いだした。この様な組成の場合、フィルムを延伸して引き裂き伝播強度や耐揉疲労を改善した後も、位相差が大きくなる。このため、熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bを有するフィルムを延伸することは、本発明の特に好ましい実施態様の一つである。

フィルムを延伸すると、延伸方向への曲げに対する耐揉疲労の特性が改善され
15 る。また、フィルムを延伸すると、延伸方向に対して直交する方向への引き裂き伝播強度が改善される。そのため、ロール状フィルムにおいて、フィルム幅方向の引き裂き伝播強度が改善されたフィルムが必要な場合は、一般的には、縦延伸を行うことが好ましい。また、フィルムの機械方向（長手方向）の引き裂き伝播強度を改善する場合は横延伸を行うことが好ましい。両方向において改善するためには、二軸延伸を行うことが好ましい。二軸延伸は、逐次二軸延伸であってよく、または同時二軸延伸であってもよい。同時二軸延伸は、フィルム平面に均一
20 にこれらの機械的特性を改善できるため、特に好ましい。二軸延伸の際に、両方向の延伸を調整することにより、それぞれの延伸による位相差を相殺すれば、面内位相差を更に低く抑えることが可能である。

25 延伸方法としては、従来公知の任意の延伸方法を採用することができる。熱延伸方法が好ましい。一軸延伸であってもよく、または二軸延伸であってもよい。

熱可塑性樹脂AおよびBを用いたフィルムは、従来のポリカーボネートに比べて、延伸時に位相差が発現しにくい。従って、一般的には、従来のポリカーボネートを延伸する場合よりも、延伸倍率を大きくする。従って、大きい延伸倍率が容易に実現できる縦一軸延伸が好ましい。また、得られた位相差フィルムの光学的な一軸性が重要となる場合は、自由端縦一軸延伸が特に好ましい延伸方法である。

また、特開平5-157911号公報に示されるような特殊な二軸延伸を施して、フィルムの三次元での屈折率を制御することも可能である。位相差を付与するに際して、熱可塑性樹脂AおよびBを用いたフィルムは、配向による位相差が発現しにくいため、得られるフィルムのフィルム面内での位相差バラツキが小さくできるという利点を有する。

延伸温度および延伸倍率は、得られたフィルムの引き裂き伝播強度を指標として最適な値を採用することができる。一般には、延伸倍率は1.1倍から3倍であることが好ましい。より好ましくは1.3倍～2.5倍である。さらに好ましくは、1.5倍～2.3倍である。

熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bがすでに述べた好ましい組成範囲にあるならば、適切な延伸条件を選択することにより、光線透過率およびヘーズなどを実質的に低下させることなくフィルムを延伸することが可能である。特に、1.3倍以上、より好ましくは1.5倍以上延伸することにより、フィルムの引き裂き伝播強度および耐揉疲労などが大幅に改善され、光線透過率が高く（例えば、85%以上）、そしてヘーズが小さい（例えば、1%以下）フィルムを得ることができる。

延伸を行う際の温度は、好ましくは、DSC法によって求めたフィルムのガラス転移温度を T_g として、 $(T_g - 30)^\circ\text{C}$ から $(T_g + 30)^\circ\text{C}$ までの範囲で選択される。特に好ましい延伸温度は、 $(T_g - 20)^\circ\text{C}$ から $(T_g + 20)^\circ\text{C}$ までの範囲である。適切な温度範囲で延伸することにより、延伸時のフィルム白化を減少もしくは防止することができる。また、得られた位相差フィルムの位相

差バラツキを小さくすることができる。延伸温度が高すぎる場合、得られたフィルムの引き裂き伝播強度や耐揉疲労の改善が不十分となりやすい。また、延伸倍率が過大になりすぎて工業的な実施が困難となるおそれがある。逆に、低すぎる温度で延伸した場合、延伸フィルムのヘーズが大きくなりやすい。極端な場合には、フィルムが裂けるなどの工程上の問題を引き起こし易い。

延伸の方式としては、テンターを用いた横延伸、ロールを用いた縦延伸、および自由端一軸延伸、ならびにこれらを逐次組み合わせた、逐次二軸延伸、および縦と横を同時に延伸する同時二軸延伸等の公知の延伸法を用いることができる。

上述した方法で得られる、実質的に位相差を有さないフィルムは、フィルムの平面方向の位相差が20 nm未満である。プラスチック液晶表示装置用のフィルム基板など、実質的に位相差を有さないフィルムの用途において、フィルムの平面方向の位相差が20 nmを越えると液晶表示装置において位相差に起因した光漏れによるコントラスト不良の原因となりやすい。フィルムの平面方向の位相差は、より好ましくは10 nm以下であり、更に好ましくは5 nm以下である。また、本発明のフィルムは、厚み方向の位相差が200 nm以下、好ましくは100 nm以下であり、より好ましくは50 nm以下、更に好ましくは25 nm以下である。

(位相差フィルムの製造)

別の実施態様において、本発明は、位相差フィルムに関する。本明細書中では、便宜上、20 nm以上の位相差を有するフィルムを、位相差フィルムと呼び、20 nm未満の位相差を有するフィルムと区別する。具体的には例えば、「本発明の位相差フィルム」という場合には、本発明のフィルムであって、20 nm以上の位相差を有するフィルムを意味する。

次に、位相差フィルムの製造方法について説明する。

本発明のフィルムを位相差フィルムとする場合、基本的には、上述した、位相

差を有さないフィルムと同様の材料が使用可能である。上述した材料のうち、熱可塑性樹脂AとBとの配合比を適宜調節することにより、位相差の測定波長依存性を制御することができる。

一般的には、熱可塑性樹脂Aの含有量がフィルム中の樹脂の総量のうちの5～95重量%であることが好ましい。5～65重量%または75～95重量%であることがより好ましい。さらに好ましくは、5～60重量%または80～95重量%である。

熱可塑性樹脂Bの含有量は、フィルム中の樹脂の総量のうちの5～95重量%であることが好ましい。より好ましくは5～25重量%または35～95重量%である。さらに好ましくは5～20重量%または40～95重量%である。

また上述した延伸条件を適宜調節することにより、容易に、所望の位相差を有するフィルムを得ることができる。熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの配合比を調節することにより、位相差の発現しやすさが制御できるからである。

特定の位相差を有するフィルムを所望する当業者は、本明細書の記載に基づいて、容易に、熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの配合比を調節することができ、さらに延伸条件を調節することにより、その所望の位相差を有するフィルムを容易に作製することができる。すなわち、上記位相差を有さないフィルムを調製するのに適切な熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bの配合比を適宜変更することにより、容易に位相差の発現しやすさを調節することができ、さらに適宜延伸を行えば、所望の位相差フィルムを得ることができる。

位相差フィルムを製造する場合には、例えば、上述した方法で得られた未延伸フィルムを公知の延伸方法により少なくとも一軸延伸してフィルム中の樹脂を配向させることにより、均一な位相差を付与することができる。上記方法で得られたフィルムを延伸して得られる位相差フィルムは、従来のポリカーボネート製の位相差フィルムよりも小さい位相差の測定波長依存性を有するという利点を有する。また上記方法で得られたフィルムを延伸して得られる位相差フィルムにおい

ては、熱可塑性樹脂AとBとの配合比を適宜調節することにより、位相差の測定波長依存性を制御することができる。

延伸方法としては、上述した、位相差を有さないフィルムについて説明した延伸方法と同様の延伸方法が可能である。

- 5 熱可塑性樹脂AおよびBを用いた位相差フィルムを作製する場合、位相差フィルムの位相差値は20 nmを超え1000 nmまでの間で、目的に応じて選択することができる。位相差値は、フィルム厚み、延伸温度、および延伸倍率などのフィルムの製造条件を制御することにより所望の値にすることができる。

- 10 上述した以外のフィルム製造のための材料、製造方法等は、位相差を有さないフィルムと同様の材料および製造方法が位相差フィルムの製造において使用可能である。

(位相差フィルムの用途)

- 15 本発明の位相差フィルムをSTN液晶表示装置の色補償用に用いる場合には、その位相差値は、一般的には、300 nmから2000 nmまでの範囲で選択される。また、本発明の位相差フィルムを $\lambda/2$ 波長板として用いる場合は、その位相差値は、200 nmから400 nmの範囲で選択される。本発明の位相差フィルムを $\lambda/4$ 波長板として用いる場合は、その位相差値は、90 nmから200 nmまでの範囲で選択される。 $\lambda/4$ 波長板としてのより好ましい位相差値は、
20 100 nmから180 nmの範囲から選択される。

- 25 本発明の位相差フィルムは、公知のポリカーボネートからなる位相差フィルムと比較して、位相差の測定波長依存性が小さい位相差フィルムを得ることができるので、反射TFT液晶表示装置用などに好適に用いることができる。また、応力により位相差値が変化しにくいという特徴を有しているため、偏光板と貼合して用いた場合、偏光板の変形応力により位相差が変化しにくく、特に、大画面液晶表示装置用に好適である。

以下、位相差を有さないフィルムおよび位相差フィルムに共通する特徴について説明する。

5 (フィルムの厚み)

本発明のフィルムの厚みは、好ましくは、 $20\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $30\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ である。さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ である。

10 (光線透過率およびヘーズ)

フィルムの光線透過率は、 85% 以上が好ましく、より好ましくは、 88% 以上であり、さらに好ましくは 90% 以上である。また、フィルムのヘーズは 2% 以下が好ましく、より好ましくは 1% 以下である。

15 (表面処理方法)

上述した熱可塑性樹脂AおよびBを有するフィルムは、通常、 50dyne/cm 以下の表面エネルギーを有する。フィルムの表面エネルギーは、公知の方法にて測定することができる。その詳細は、D. K. Owens, Journal of Applied Polymer Science, vol 13, 174
20 1頁(1969年)などに記載されている。このような、低い表面エネルギーを示す表面に接着剤や粘着剤を介して他のフィルムやガラスを貼合した場合、十分な接着強度や粘着強度を得ることが困難であり、剥離してしまい易い。また、初期接着強度が充分に得られた場合であっても、長期の使用により接着強度あるいは粘着強度が低下しやすく、剥離しやすくなるという問題点がある。環境条件によ
25 って、接着力の低下の速さは異なるが、いずれの環境条件においても接着力は低下する。

このため、得られたフィルムに対して、必要に応じて表面処理を行う。表面処理は、フィルムが形成された後であれば、任意のタイミングで行うことができる。未延伸フィルムであれば、フィルムが形成された後に表面処理が行われる。一軸延伸フィルムの場合、表面処理は、延伸の前であってもよく、延伸の後であってもよい。同時二軸延伸フィルムの場合、表面処理は、延伸の前であってもよく、延伸の後であってもよい。逐次二軸延伸フィルムの場合、表面処理は、1回目の延伸の前であってもよく、1回目の延伸の後かつ2回目の延伸の前であってもよく、または2回目の延伸の後であってもよい。延伸フィルムの場合、一般的には延伸の後で表面処理をすることが好ましい。

表面処理の方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、コロナ放電処理もしくは火花処理などの電氣的処理、低圧または常圧下でのプラズマ処理、オゾンの存在下または非存在下での紫外線照射処理、クロム酸等による酸処理、火焰処理、およびシラン系プライマー処理もしくはチタン系プライマー処理などのプライマー処理などが挙げられる。これらの表面活性化処理を行えば、容易に50 dyne/cmを安定的に超えるフィルムとすることができる。

コロナ放電処理の程度は、下記式 (II) で表される放電量で制御する事ができる。

$$H = P / (LS \times M) \quad (II)$$

ここで、Hは放電量であり、Pは高周波電力 (W) であり、LSはフィルムの通過速度 (m/min) であり、そしてMは放電幅 (m) である。好ましいコロナ放電処理の条件は、10~500 W・min/m²である。生産性を考慮すると、放電量のより好ましい上限は、300 W・min/m²であり、更に好ましくは、100 W・min/m²である。

プラズマ処理を行う際に好ましい雰囲気ガスは、水素、炭酸ガス、窒素、アルゴン、ヘリウム、または酸素などの単一ガスあるいはそれらの混合ガスである。常圧プラズマ処理が好ましい。一般には、雰囲気ガスとしては、窒素またはヘリ

ウムやアルゴンなどの不活性ガス中に、酸素、空気または炭酸ガスなどの活性ガスの1種または2種以上を1%~20容量%混合して用いることが好ましい。

また、本発明のフィルムは、驚くべき事に、アルカリ溶液中に晒すことにより表面エネルギーを大きくすることができるという特徴を有する。好ましくは、アルカリ溶液のアルカリ成分として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、または水酸化テトラメチルアンモニウム等を用いる。アルカリ溶液の溶媒としては、水、またはメチルアルコール、エチルアルコール、もしくはイソプロピルアルコールなどのアルコール類を用いる。アルカリ成分を単一あるいは混合溶媒に溶解してアルカリ溶液を調製する。アルカリ溶液をフィルム表面に接触させて反応させることにより、フィルムの表面エネルギーを大きくすることができる。

このようにして得られた表面エネルギーの高いフィルムは、粘着剤や接着剤との親和性が高くなる。このため、他のフィルムまたはガラスなどと積層した場合、剥離強度が大きい。特に、高温高湿下においても剥離強度が大きいという利点を有する。好ましい表面エネルギーの値は、用いる接着剤や粘着剤の種類によって異なるが、一般的には50 dyne/cm以上であり、より好ましくは55 dyne/cm以上である。表面エネルギーが低すぎる場合には、良好な接着性が得られにくい。また表面エネルギーに特に上限はないが、表面処理のための設備およびコストなどの点から、80 dyne/cm以下が好ましく、70 dyne/cm以下がより好ましい。表面エネルギーの値は、処理方法や処理条件を適切に選択することにより調整することができる。

また、このようにして改良された表面エネルギーは、一般的には、室温に放置することにより漸次低下し、表面処理の効果が小さくなるという性質を示す。特に、シクロオレフィン系樹脂の場合、比較例10に示すように、プラズマ処理後3日放置した後の表面エネルギー(54 dyne/cm)に対して、20日後の表面エネルギーは45 dyne/cmにまで、大きく減少する。このことは、最適な表面エネルギー状態を安定的に保つことが困難であるということを意味する。

すなわち、得られた積層フィルムの剥離強度にバラツキを生じるという問題点を有する。熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bを含むフィルムは、表面処理効果が経時的に低下しにくく、安定的に最適な表面エネルギーを維持する傾向が高いという特徴を有する。

5

(コーティング層)

また、本発明透明フィルムの表面には、必要に応じて、ハードコート層などのコーティング層を形成することができる。また、本発明のフィルムは、コーティング層を介して、または、介さずに、スパッタリング法等によりインジウムスズ酸化物系等の透明導電層を形成し、プラスチック液晶表示装置の電極基板やタッチパネルの電極基板として用いることもできる。このようなコーティング層は、
10 厚み0.1 μm から10 μm で形成する事が好ましい。1 μm から5 μm の範囲で形成する事がより好ましい。

好ましいコーティング層を例示すると、有機系コーティング層としては、メラミン樹脂系、アクリル樹脂系、ウレタン樹脂系、アルキド樹脂系、および含フッ素系樹脂系が挙げられる。また有機-シリコン複合系としては、ポリエステルポリオールまたはエーテル化メチロールメラミンにアルキルトリアルコキシシランまたはテトラアルコキシシランの部分加水分解物を配合したコーティングが挙げられる。また、アミノシランもしくはエポキシシランの部分加水分解物、シランカップリング剤およびアルキルトリアルコキシシランまたはテトラアルコキシシランの部分加水分解物、ならびに、コロイダルシリカおよびアルキルトリアルコキシシランの加水分解物等のシリコン系材料も好適に用いることができる。

これらのコーティング材料を本発明透明フィルムの片面または両面にコーティングした後、熱硬化させることにより耐溶剤性皮膜を有するフィルムを得ることが出来る。この時、低温硬化型の触媒を同時に用いれば、低温で反応を進めることができるので、フィルムの熱変性を抑制できる点で有利である。また多官能ア

25

クリレート等のモノマーもしくはオリゴマーに光増感剤を添加し、紫外線または電子線により硬化させて得られる硬化層も好適に用いることができる。

これらのコーティング層には、必要に応じて、各種フィラーを添加することができる。好ましいフィラーとしては、ポリメタクリル酸エステル系、ポリアクリル酸エステル系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、ジビニルベンゼン系、ベンゾグアナミン系、および有機シリコン系等の有機系フィラー、あるいはシリカ、アルミナ、および酸化チタン等の無機系フィラーが使用可能である。

液晶表示装置などの表示部位に用いられるフィルムにフィラーを添加した場合、表示像のキラツキ感を与える場合がある。このような場合には、フィラーの粒子形状を改良するか、コーティング剤でフィラーをコーティングするか、またはコーティングする際の条件を改良するなどの方法により、コーティングの性能を改良することが好ましい。表示部位用のフィルムにおいては、JIS K 7105の6.6記載の方法で、0.125mmの光学くしを用いて測定した透過像鮮明度を80%以上にすることが望ましい。

(用途)

本発明のフィルムは、そのまま各種用途の最終製品としてもよい。あるいは各種加工をさらに行って、各種用途に用いてもよい。具体的には例えば、光学等方フィルム、位相差フィルム、または偏光保護フィルム用として、液晶表示装置周辺等の光学的用途に好適に用いることができる。

上述した、位相差を実質的に有さないフィルムは、光学等方フィルム、または偏光保護フィルム用などとして好適に用いられる。

上述した、20nm～1000nmの位相差を有するフィルムは、位相差フィルムとして好適に用いられる。

本発明の透明フィルムの好ましい用途は、光学等方フィルムであり、他の好ましい用途は、位相差フィルムである。光学等方フィルムは、更に、各種用途に応

用される。このような好ましい用途の一つは、プラスチック液晶表示装置や抵抗膜式タッチパネルの電極基板である。他の好ましい用途は、偏光子保護フィルムである。

5 本発明の透明フィルムを偏光子保護フィルムとして使用する場合、例えば、延伸されたポリビニルアルコールのフィルムにヨウ素もしくは染料を含有させて偏光子を得ることができる。偏光子に適切な接着剤を用いて本発明のフィルムを貼合せれば、偏光板を得ることが出来る。

偏光子保護フィルムは、偏光子の片面または両面に積層される。一般的には、偏光子の両側に偏光子保護フィルムが積層される。

10 1つの実施態様においては、偏光子保護フィルムを有する偏光板に、さらに位相差フィルムが積層される。例えば、偏光子の両側に偏光子保護フィルムが積層され、さらに位相差フィルムが積層されれば、

(1) 偏光子保護フィルム、

(2) 偏光子、

15 (3) 偏光子保護フィルム、

(4) 位相差フィルム

の順に積層された4層の積層体が得られる。このような4層の構成を採用できる例としては、例えば、円偏光板および楕円偏光板などが挙げられる。

20 接着剤の種類にも依存するが、表面処理を施した本発明のフィルムは、ポリビニルアルコールとの接着強度を、好ましくは 50 Kg/cm^2 以上、より好ましくは 100 Kg/cm^2 以上、特に好ましくは 200 Kg/cm^2 以上とすることが可能である。特に、本発明のフィルムは、適度な水蒸気透過率を有するため、ポリビニルアルコール系の水系接着剤も好適に用いることができる。

25 また、他の好ましい用途は、記録媒体用の支持基板あるいは記録層の薄型カバー層である。これらの詳細については、日経マイクロデバイス（日本経済新聞社発行）2000年7月17日号155頁に記載されている。

実施例

以下に、実施例および比較例を説明する。まず、実施例および比較例に示される各物性値の測定方法を以下に示す。

<ガラス転移温度>

JIS K7121に準拠し、セイコー電子製の示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。すなわち、試料10mgをDSC装置にセットし、この試料を室温より10℃/分で昇温し、ガラス転移温度を測定した。

<光線透過率>

JIS K7105-1981の5.5記載の方法により550nmの光を用いて測定した。

<ヘーズ>

JIS K7105-1981の6.4記載の方法により測定した。

<位相差>

顕微偏光分光光度計(オーク製作所:TFM-120AFT)を用い、測定波長514.5nmで測定した。

<厚み方向の位相差>

顕微偏光分光光度計(オーク製作所:TFM-120AFT)を用い、514.5nmの測定波長で位相差の角度依存性を測定し、 n_x 、 n_y 、 n_z を求めた。フィルムの厚み d を別途測定した。得られた測定値から、下式を用いて厚み方向の位相差を計算した。

$$\text{厚み方向の位相差} = |(n_x + n_y) / 2 - n_z| \times d$$

<配向位相差>

幅 5 cm、長さ 25 cm のフィルムの両短辺を保持して、ガラス転移温度にて 1 分保った。長さ方向へ 0.2 m/分の速度で一軸に延伸して、延伸倍率 1.5 倍の延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムを冷却した。延伸フィルム中央部の位相差を測定した。また、別途延伸フィルムの厚みを測定した。測定された延伸フィルム中央部の位相差および厚みから、フィルム厚み 100 μm の場合の位相差を計算して、配向位相差とした。

<位相差の測定波長依存性>

配向位相差の測定に用いた試験片を用いて、以下の手順にて測定した。

(1) オーク製作所 (株) の顕微偏光分光光度計 (TFM-120AFT) を用いて、441.6 nm、514.5 nm、632.8 nm および 780 nm の測定波長における各位相差値を回転検光子法で測定した。

(2) 上記測定値を用い、経験式

$$R_e = a + b / (\lambda^2 - c)$$

[λ は測定波長を示す。 R_e は波長 λ で測定したときの位相差を示す。 a 、 b 、 c は定数]

の各定数を最小自乗法により決定した。

(3) 得られた経験式をもとに、400 nm における位相差値 ($R_e(400)$) および 550 nm における位相差値 ($R_e(550)$) を計算した。

(4) 計算した位相差値から $R = R_e(400) / R_e(550)$ を計算し、この値を測定波長依存性の指標とした。

<光弾性係数>

5 フィルムの複屈折を、顕微偏光分光光度計（オーク製作所製 TFM-120 AFT-PC）により測定した。光軸方向に幅1cmの短冊状にフィルムを切断した。フィルム的一方を固定し、他方に50g、100g、または150gの加重をかけて複屈折率を測定した。得られた結果から、単位応力による複屈折率の変化量を算出した。

<引き裂き伝播強度>

10 島津製作所製のオートグラフを使用してJIS K7128（トラウザー法）に従って測定した。測定の際の引張速度は200mm/分であった。また測定には、平均厚み $50 \pm 5 \mu\text{m}$ のフィルムを使用した。

<耐揉疲労>

15 東洋精機製作所社製、MIT耐揉疲労試験機（FOLDING ENDURANCE TESTER）D型を使用し、JIS C5016に準拠して測定した。尚、測定には、幅15mm、長さ200mm、平均厚み $50 \pm 5 \mu\text{m}$ の形状のサンプルを使用した。

以下、実施例に従って本発明を具体的に説明する。

（実施例1a）

20 イソブテンおよびN-メチルマレイミドからなる交互共重合体（N-メチルマレイミド含量50モル％、ガラス転移温度 157°C ）100重量部（90重量％）と、アクリロニトリルおよびスチレンの含量がそれぞれ24重量％および76重量％であるスチレンおよびアクリロニトリルからなる熱可塑性共重合体11重量部（10重量％）とを、塩化メチレンに溶解して固形分濃度15重量％の溶液を得た。この溶液を、ガラス板上に敷いた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延した。得られたサンプルを、室温で60分間放置した。そ

25

の後ポリエチレンテレフタレートフィルムからサンプルを剥し、サンプルの4辺を固定して100℃で10分間乾燥し、さらに140℃で10分間乾燥を行って、厚さ約100μmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの位相差値は8nmであった。光線透過率は92%であった。ヘーズは0.3%であった。

5

(実施例1b)

実施例1aで得られた未延伸フィルムから30cm×10cmのサンプルフィルムを切り取った。延伸試験装置（東洋精機製作所、X4HD-HT）を用いて、延伸速度10cm/分、延伸倍率1.5倍、延伸温度140℃の条件でサンプル
10 フィルムをその長手方向へ自由端縦一軸で延伸して、リターデーション143nm（測定波長550nm）の位相差フィルムを得た。この位相差フィルムの波長依存性を評価するために $Re(400)/Re(550)$ を計算したところ1.09であった。また、この位相差フィルムの光弾性係数は $6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ であった。

15

(実施例2)

実施例1aで得られたフィルムから、30cm×10cmのサンプルフィルムを切り取った。実施例1bと同様にして、延伸倍率1.9倍、延伸温度140℃の条件でサンプルフィルムをその長手方向へ自由端縦一軸で延伸して、リターデ
20 ーション260nm（測定波長550nm）の位相差フィルムを得た。この位相差フィルムの波長依存性を評価するために $Re(400)/Re(550)$ を計算したところ、1.09であった。

(実施例3a)

25 実施例1aで用いた、イソブテンおよびN-メチルマレイミドからなる交互共重合体100重量部（91重量部）と、ニトリル含量が27重量%（42モ

ル%)であり、スチレンおよびアクリロニトリルからなる熱可塑性共重合体10重量部(9重量%)とを、塩化メチレンに溶解して固形分濃度15重量%の溶液を得た。この溶液を、ガラス板上に敷いた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延した。このサンプルを、室温で60分間放置した。その後ポリエチレンテレフタレートフィルムからサンプルを剥し、サンプルの4辺を固定して、100℃で10分間乾燥し、さらに140℃で10分間乾燥を行って、厚さ約100 μ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの位相差値は5nmであった。光線透過率は92%であった。ヘーズは0.5%であった。

(実施例3b)

実施例1bと同様にして、延伸倍率1.5倍、延伸温度150℃の条件で、実施例3aで得られたサンプルフィルムをその長手方向へ自由端縦一軸で延伸し、リターデーション138nm(測定波長550nm)の位相差フィルムを得た。この位相差フィルムの波長依存性を評価するために $Re(400)/Re(550)$ を計算した。その結果は、1.07であった。また、この位相差フィルムの光弾性係数は $6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ であった。

(比較例1a)

ポリカーボネート樹脂(帝人化成株式会社 C-1400、ガラス転移温度149℃)を用いた。このポリカーボネート樹脂のビスフェノール成分はビスフェノールAであった。このポリカーボネート樹脂を塩化メチレンに溶解して濃度15重量%の溶液を得た。この溶液をガラス板上に敷いた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延した。このサンプルを、室温で60分間放置した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムからサンプルを剥し、サンプルの4辺を固定して、100℃で10分間乾燥し、さらに120℃で10分間乾燥して、厚さ約80 μ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの位相差値は21

nmであった。光線透過率は90%であった。ヘーズは0.3%であった。

(比較例1b)

比較例1aで得られた未延伸フィルムから30cm×10cmのサンプルフィルムを切り取った。延伸試験装置（東洋精機製作所、X4HD-HT）を用いて
5 延伸速度10cm/分、延伸倍率1.1倍、延伸温度165℃の条件でサンプルフィルムを延伸して、リターデーション250nm（測定波長550nm）の位相差フィルムを得た。この位相差フィルムの波長依存性を評価するためにRe
10 (400)/Re(550)を計算したところ、1.16であった。

(実施例4)

イソブテンおよびN-メチルマレイミドからなる交互共重合体（N-メチルマ
レイミド含量50モル%、ガラス転移温度157℃）100重量部と、アクリロ
ニトリルおよびスチレンの含量がそれぞれ26重量%および74重量%であるス
15 チレンおよびアクリロニトリルからなる熱可塑性共重合体33重量部（25重
量%）とを、塩化メチレンに溶解して固形分濃度15重量%の溶液を得た。この
溶液を、ガラス板上に敷いた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に
流延した。このサンプルを室温で60分間放置した。その後ポリエチレンテレフ
20 タレートフィルムからサンプルを剥し、サンプルの4辺を固定して、100℃で
10分間乾燥した後、140℃で10分間乾燥し、さらに160℃で30分間乾
燥を行って、厚さ約100μmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムの
厚みのバラツキは平均厚みに対して2%であった。位相差値は3nmであった。
配向位相差は6nmであった。光線透過率は92%であった。ヘーズは0.3%
であった。フィルムの引き裂き伝播強度は123gf/mmであった。耐揉疲労
25 は7回であった。また、厚み方向の位相差は3nmであった。このフィルムのガ
ラス転移温度は145℃であった。

(実施例5～12および比較例2～3)

実施例1と同様にして、ただし、アクリロニトリル含量と、スチレンおよびア
クリロニトリルからなる熱可塑性共重合体の含有量の重量%とを変化させて、フ
5 イルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。

(比較例4)

実施例1bと同様にして、ただし、アクリロニトリルおよびスチレンからなる
熱可塑性共重合体を用いずに、イソブテンおよびN-メチルマレイミドからなる
10 交互共重合体のフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表2に示す。

(比較例5)

ポリカーボネート樹脂(帝人化成株式会社 C-1400、ガラス転移温度1
49℃)を塩化メチレン溶液に溶解して濃度15重量%の溶液を得た。この溶液
15 をガラス板上に敷いた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延し
た。このサンプルを、室温で60分間放置した後、ポリエチレンテレフタレート
フィルムからサンプルを剥し、サンプルの4辺を固定して、100℃で10分間
乾燥し、さらに120℃で10分間乾燥して、厚さ約80μmの未延伸フィルム
を得た。このフィルムの位相差値は21nmであった。光線透過率は90%であ
20 った。ヘーズは0.3%であった。このフィルムの配向位相差は約1400nm
であった。波長依存性Rは1.16であった。この波長依存性は、各実施例にお
ける波長依存性よりも顕著に大きい。

(実施例13)

25 イソブテンおよびN-メチルマレイミドからなる交互共重合体(N-メチルマ
レイミド含量50モル%、ガラス転移温度157℃)75重量部と、アクリロニ

トリルの含量が28重量%であるアクリロニトリル・スチレン共重合体25重量部と(I/P比=2.46)を、塩化メチレンに溶解して固形分濃度15重量%の溶液を得た。この溶液を、ガラス板上に敷いた二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延した。得られたサンプルを、室温で60分間放置した。

5 その後ポリエチレンテレフタレートフィルムからサンプルを剥し、サンプルの4辺を固定して、100℃で10分間乾燥し、そして140℃で10分間乾燥した後、さらに160℃で30分間乾燥して、フィルムを得た。このフィルムのフィルム平面方向の位相差は4nmであった。厚み方向の位相差は4nmであった。光線透過率は92%であった。ヘーズは0.3%であった。また、ガラス転移温度は147℃であった。耐揉疲労はMD方向(流延方向)が5回であり、TD方向(流延方向に対して直交する方向)が6回であった。引き裂き伝播強度は、MD方向が79gf/mmであり、TD方向が76gf/mmであった。なお、本明細書中では、流延方向をMD方向といい、流延方向に対して直交する方向をTD方向という。

(実施例14)

実施例13と同様の方法で作成したフィルムを、MD方向に160℃で1.5倍に延伸した。このフィルムのヘーズは0.4%であった。フィルムの平面方向の位相差は5nmであった。厚み方向の位相差は7nmであった。耐揉疲労はMD方向が5回であり、TD方向が173回であった。引き裂き伝播強度は、MD方向が62gf/mmであり、TD方向が177gf/mmであった。

(実施例15)

実施例13と同様の方法で作成したフィルムを、MD方向に160℃で1.5倍延伸した後に、TD方向に160℃で1.5倍延伸した。このフィルムのヘーズは0.4%であった。フィルムの平面方向の位相差は4nmであった。厚み方

向の位相差は11nmであった。耐揉疲労はMD方向が161回であり、TD方向が133回であった。引き裂き伝播強度は、MD方向が151gf/mmであり、TD方向が148gf/mmであった。

5 (実施例16～18および比較例6)

実施例14と同様に、ただし、アクリロニトリルとスチレンとからなる熱可塑性共重合体の重量部数および延伸条件を代えてフィルムを得た。フィルムの組成および延伸条件を表3に示す。得られたフィルムの特性を表4に示す。

10 (実施例19)

イソブテンおよびN-メチルマレイミドからなる交互共重合体(N-メチルマレイミド含量50モル%、ガラス転移温度157℃)100重量部(70重量%)と、アクリロニトリルおよびスチレンの含量がそれぞれ27重量%、73重量%であるスチレンおよびアクリロニトリルからなる熱可塑性共重合体43重量部(30重量%)とを用いて、実施例1aと同様にしてフィルムを得た。

15 得られたフィルムから30cm×10cmのサンプルフィルムを切り取った。延伸試験装置(東洋精機製作所、X4HD-HT)を用いて延伸速度10cm/分、延伸倍率1.5倍、延伸温度150℃にてサンプルフィルムを自由端縦一軸で延伸した。得られた一軸延伸フィルムの位相差は面内方向で3nmであり、厚み方向で3nmであった。光線透過率は92%であった。ヘーズは0.4%であった。厚さ45μmを有する延伸フィルムの、延伸方向に直交する方向のフィルム引き裂き伝播強度は192gf/mmであった。延伸方向の耐揉疲労(延伸方向をサンプルの長手方向とした耐揉疲労)は218回であった。

25 (実施例20)

実施例19と同様にして1軸延伸フィルムを得た。次に、延伸方向と直交する

方向へ延伸して、フィルム厚 $50\mu\text{m}$ を有する逐次二軸延伸フィルムを得た。二度目の延伸方向と直交する方向のフィルムの引き裂き伝播強度は $151\text{gf}/\text{mm}$ であり、耐揉疲労は121回であった。位相差は面内方向で 3nm であり、厚み方向で 3nm であった。

(実施例21～24)

実施例19と同様にして、ただし、アクリロニトリル含量と、スチレンおよびアクリロニトリルからなる熱可塑性共重合体の含有量とを変化させて、フィルムを得た。それぞれTgにて、実施例20と同様にして、延伸倍率1.5倍で逐次二軸延伸した。得られたフィルムの特性を表5に示す。表5における引き裂き伝播強度は二度目の延伸方向と直交する方向の引き裂き伝播強度の値を示す。また表5における耐揉疲労は二度目の延伸方向をサンプルの長手方向として測定した耐揉疲労の値を示す。

(実施例25)

アクリロニトリル含量と、スチレンおよびアクリロニトリルからなる熱可塑性共重合体の含有量とを変化させた以外は、実施例19と同様にして、延伸倍率2倍で一軸に延伸して、厚み $55\mu\text{m}$ の位相差を有する延伸フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表5に示す。

(実施例26)

イソブテンおよびN-メチルマレイミドからなる交互共重合体(N-メチルマレイミド含量50モル%、ガラス転移温度 157°C)100重量部(70重量%)と、アクリロニトリルおよびスチレンの含量がそれぞれ27重量%および73重量%であるスチレンおよびアクリロニトリルからなる熱可塑性共重合体43重量部(30重量%)とを熔融混練してベレットを作製した。Tダイを備えた

溶融押出機にこのペレットを供給して、厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムの位相差値は 8nm であった。配向位相差は 38nm であった。光線透過率は 92% であった。ヘーズは 0.7% であった。フィルムの引き裂き伝播強度は 123gf/mm であった。耐揉疲労は7回であった。このフィルムのガラス転移温度は 137°C であった。

(実施例27～31および比較例7～9)

実施例26と同様にして、ただし、アクリロニトリル含量と、スチレンおよびアクリロニトリルからなる熱可塑性共重合体の含有量とを変化させて、フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表4に示す。

(実施例32)

実施例27で得られたフィルムを、MD方向（流延方向）に 160°C で1.5倍に延伸した。フィルムの表面エネルギーは 46dyne/cm であった。

25cmの長さの放電バーを用い、 40V 、 3A 、ラインスピード 1m/分 で、このフィルムにコロナ処理を行った。得られたフィルムのヘーズは 0.4% であった。フィルムの平面方向の位相差は 5nm 、厚み方向の位相差は 7nm であった。耐揉疲労はMD方向が5回であり、TD方向（流延に対して直交方向）が173回であった。引き裂き伝播強度は、MD方向が 62gf/mm であり、TD方向が 177gf/mm であった。また、フィルムの光弾性係数は $6 \times 10^{-11}\text{cm}^3/\text{dyne}$ であった。コロナ処理した後3日放置したフィルムの表面エネルギーは 56dyne/cm であった。このフィルムを室温にて長時間放置した。10日後のフィルムの表面エネルギーは、 54dyne/cm であった。20日後の表面エネルギーは、 54dyne/cm であった。70日後の表面エネルギーは、 53dyne/cm であった。このように、得られたフィルムの表面エネルギーは長期間安定していた。

(実施例 33)

実施例 32 と同様の方法で作成した未延伸フィルムを、MD 方向に 160℃ で 1.5 倍延伸した後に、TD 方向に 160℃ で 1.5 倍延伸した。フィルムの表面エネルギーは 46 dyne/cm であった。

5 kHz - 150 w の高周波電源を用い、2% の酸素を含むアルゴン-ヘリウム等容量混合ガスの常圧プラズマ化で 10 秒間、このフィルムを処理した。得られたフィルムのヘーズは 0.4% であった。フィルムの平面方向の位相差は 4 nm であり、厚み方向の位相差は 11 nm であった。耐揉疲労は MD 方向が 161 回であり、TD 方向が 133 回であった。引き裂き伝播強度は、MD 方向が 15 gf/mm であり、TD 方向が 148 gf/mm であった。得られたフィルムを 3 日放置した後のフィルムの表面エネルギーは 59 dyne/cm であった。このフィルムを室温にて長時間放置した。10 日後のフィルムの表面エネルギーは、57 dyne/cm であった。20 日後の表面エネルギーは、55 dyne/cm であった。70 日後の表面エネルギーは、54 dyne/cm であった。このように、得られたフィルムの表面エネルギーは長期間安定していた。

(比較例 10)

シクロオレフィン系樹脂（日本ゼオン製ゼオノア 1420R）をキシレンに溶解して、樹脂濃度 35 重量% のドープを得た。バーコーターを用いて、得られたドープを二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上にキャストした。室温で 60 分間放置した後、さらに 80℃ で 12 分間乾燥させて、フィルムを得た ($T_g = 127^\circ\text{C}$)。

得られたフィルムを MD 方向に 150℃ で 1.5 倍延伸した。このフィルムのヘーズは 0.4% であった。フィルムの平面方向の位相差は 38 nm であり、厚み方向の位相差は 66 nm であった。耐揉疲労は MD 方向が 216 回であり、T

D方向が389回であった。引き裂き伝播強度は、MD方向が178gf/mmであり、TD方向が210gf/mmであった。また、フィルムの光弾性係数は $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{dyne}$ であった。フィルムの表面エネルギーは42dyne/cmであった。

5 このフィルムを用い、実施例33と同様にプラズマ処理を行った。得られたフィルムの処理3日後の表面エネルギーは54dyne/cmであった。このフィルムを室温にて長時間放置した。10日後の表面エネルギーは、47dyne/cmであった。20日後の表面エネルギーは、45dyne/cmであった。70日後の表面エネルギーは、44dyne/cmであった。このように、表面エネルギーの低下が著しかった。

(実施例34)

実施例27に従い、幅450mm、長さ200mのロールフィルムを得た。このロールフィルムを用い、ロール間距離が1cmの6本ロールにより、150℃にて2倍の縦延伸を行った。得られたフィルムを更にテンターにより、150℃にて2倍延伸した。フィルムの表面エネルギーは46dyne/cmであった。このフィルムの片面に、厚み50μmの、ポリエチレンと部分鹸化した酢酸ビニルとの共押出フィルムを保護フィルムとして貼合した。

更に、5kHz-4kwの高周波電源を用い、2%の酸素を含むアルゴン-ヘリウム等容量混合ガスの常圧プラズマ中を、貼り合わされたフィルムをラインスピード1.8m/minで通過させて、フィルムの片面に表面処理を行った。

得られたフィルムのヘーズは0.8%であった。フィルムの平面方向の位相差は0nmであり、厚み方向の位相差は0nmであった。耐揉疲労はMD方向が112回であり、TD方向が145回であった。引き裂き伝播強度は、MD方向が252gf/mmであり、TD方向が194gf/mmであった。得られたフィルムを3日放置した後のフィルムの表面エネルギーは60dyne/cmであっ

た。このフィルムを室温にて長時間放置した。その結果、10日後の表面エネルギーは55 dyne/cmであった。20日後の表面エネルギーは54 dyne/cmであった。70日後の表面エネルギーは54 dyne/cmであった。このように、得られたフィルムの表面エネルギーは長期間安定していた。

5

(実施例35)

実施例18で得られたフィルムの表面エネルギーを測定した。フィルムの表面エネルギーは46 dyne/cmであった。

10 実施例18で得られたフィルムを用い、実施例32に従って、フィルム表面のコロナ処理を行った。得られたフィルムのヘーズは0.5%であった。フィルムの平面方向の位相差は4 nmであった。厚み方向の位相差は28 nmであった。処理後のフィルムの機械的な強度は処理前と同等であった。得られたフィルムを3日放置した後のフィルムの表面エネルギーは58 dyne/cmであった。このフィルムを室温にて長時間放置した。10日後の表面エネルギーは54 dyne/cmであった。20日後の表面エネルギーは53 dyne/cmであった。70日後の表面エネルギーは52 dyne/cmであった。このように、得られたフィルムの表面エネルギーは長期間安定していた。

15

(実施例36)

20 実施例1bで得られた位相差フィルムに実施例32の条件でコロナ処理を行った。その結果、コロナ処理面の表面エネルギーは56 dyne/cmであった。偏光板の偏光軸とコロナ処理済み位相差フィルムの遅相軸を45°に配した。アクリル系粘着剤を用いてコロナ処理面と偏光板とを積層し、そして貼合せて、円偏光板を得た。この円偏光板を温度40℃、湿度95%の環境下で70日間放置した。偏光板と位相差フィルムとの界面で剥離は認められなかった。

25

表 1

	ニトリル 含量* 重量%	樹脂B 含有量 重量%	延伸 温度 ℃	延伸 倍率 倍	光線 透過率 %	ヘーズ %	位相差 nm	波長 依存性 R	光弾性 係数 cm ² /dyn
実施例1a	24	10	—	—	92	0.3	8	—	—
実施例1b	24	10	140	1.5	—	—	—	1.09	6×10 ⁻¹²
実施例2	24	10	140	1.9	—	—	—	1.09	—
実施例3a	27	9	—	—	92	0.5	5	—	—
実施例3b	27	9	150	1.5	—	—	138	1.07	6×10 ⁻¹²
比較例1a	—	0	—	—	90	0.3	21	—	—
比較例1b	—	0	165	1.1	—	—	250	1.16	—

注) *: 熱可塑性樹脂B中のニトリル単位含有量

表 2

	ニトリル 含量 重量%	樹脂B 含有量 重量%	光線 透過率 %	ヘーズ %	位相差 nm	厚み方向 位相差 nm	配向 位相差 nm	波長 依存性 R
実施例4	26	25	92	0.3	3	3	6	—
実施例5	24	10	92	0.7	5	3	217	1.09
比較例2	24	15	87	3.0	—	—	—	—
実施例6	26	20	92	0.4	5	4	80	1.04
実施例7	26	30	92	0.4	4	1	18	—
実施例8	26	50	91	0.3	5	—	140	—
実施例9	26	70	90	0.3	6	—	—	—
実施例10	26	90	90	0.4	7	—	197	—
実施例11	28	20	92	0.4	5	—	—	1.04
実施例12	28	70	91	0.3	7	—	—	—
比較例3	28	85	85	4.1	—	—	—	—
比較例4	—	0	92	0.3	6	5	529	—
比較例5	—	—	90	0.3	21	—	1400	1.16

表 3

	樹脂A:樹脂B (重量比)	樹脂B中のニトリル含有単 量体の含有量 (重量%)	延伸条件	
			MD方向	TD方向
実施例13	75:25	28	—	—
実施例14	75:25	28	160℃ 1.5倍	—
実施例15	75:25	28	160℃ 1.5倍	160℃ 1.5倍
実施例16	70:30	26	150℃ 1.5倍	—
実施例17	70:30	26	150℃ 1.5倍	150℃ 1.5倍
実施例18	70:30	26	150℃ 2.0倍	150℃ 2.0倍
比較例6	100:0	—	170℃ 1.5倍	—

表 4

	フィルム 厚み(μm)	光線 透過率 (%)	ヘーズ (%)	位相差 (nm)	厚み方向 位相差 (nm)	引裂伝搬強度 (g/mm) MD/TD	耐揉疲労 (回) MD/TD
実施例13	50	92	0.3	4	4	79/76	5/6
実施例14	47	92	0.4	5	7	62/177	5/173
実施例15	46	92	0.4	4	11	151/148	161/133
実施例16	52	92	0.4	4	9	90/169	12/215
実施例17	48	91	0.5	4	22	183/132	205/148
実施例18	49	91	0.5	4	32	172/163	199/205
比較例6	50	93	0.5	190	201	68/123	3/101

表 5

	ニトリル 含量 (重量%)	樹脂B 含有量 重量%	光線 透過率 %	ヘーズ %	位相 差 nm	厚み方向 位相差 nm	耐揉 疲労 回	引裂強度 gf/mm	波長 依存性 R
実施例19	27	30	92	0.4	3	3	218	192	—
実施例20	27	30	92	0.5	3	3	121	151	—
実施例21	24	20	92	0.3	6	151	108	179	—
実施例22	27	40	92	0.4	5	29	181	221	—
実施例23	27	45	92	0.4	4	95	215	169	—
実施例24	29	33	92	0.7	6	90	177	252	—
実施例25	27	30	92	0.5	90	46	252	292	1.04

表 6

	ニトリル 含量 重量%	樹脂B 含有量 重量%	光線透 過率 %	ヘーズ %	位相差 nm	配向 位相差 nm	波長 依存性 R
実施例26	27	30	92	0.7	8	38	—
実施例27	24	10	92	0.7	7	246	1.09
比較例7	24	20	88	3.5	—	—	—
実施例28	27	40	92	0.8	4	50	—
実施例29	27	70	90	0.8	5	175	—
実施例30	27	90	90	0.4	7	197	—
実施例31	28	30	92	0.6	5	—	1.04
比較例8	29	40	85	4.0	7	—	—
比較例9	28	85	85	5.3	—	—	—

表 7

	使用 フィルム	延 伸 条 件		表面処理
		MD	TD	
実施例32	実施例27	160℃1.5倍	—	コロナ
実施例33	実施例32	160℃1.5倍	160℃1.5倍	プラズマ
比較例10	ゼオノア'	150℃1.5倍	—	プラズマ
実施例34	実施例27	150℃ 2倍	150℃ 2倍	プラズマ
実施例35	実施例18	150℃ 2倍	150℃ 2倍	コロナ

注) *: シクロオレフィン系樹脂 (日本ゼオン製ゼオノア1420R) を用いて作製したフィルム。

5

表 8

	ヘーズ %	平面 位相差nm	厚み方向 位相差nm	耐揉 疲労		引き裂き		伝播強度	光弾性 係数
				MD	TD	MD	TD		
実施例32	0.4	5	7	5	173	62	177	6×10^{-12}	
実施例33	0.4	4	11	161	133	151	148	—	
比較例10	0.4	38	66	216	389	178	210	5×10^{-12}	
実施例34	0.8	0	0	112	145	252	194	—	
実施例35	0.5	4	28	—	—	—	—	—	

表 9

	表 面 エ ネ ル ギ (dyne/cm)				
	処理前	3日後	10日後	20日後	70日後
実施例32	46	56	54	54	53
実施例33	46	59	57	55	54
比較例10	42	54	47	45	44
実施例34	46	60	55	54	54
実施例35	46	58	54	53	52

産業上の利用可能性

発明の効果

5 本発明によれば、特定の構造と組成を有する重合体を用いることにより、低位相
差の透明フィルムが得られる。本発明のフィルムは、分子の配向による位相差
が生じにくいという利点を有する。本発明によれば、フィルムに用いる樹脂の組
成比を適宜調節することにより位相差を所望の値に調節することができる。また、
本発明の光学フィルムは、測定波長依存性を容易に制御し得るという利点を有す
る。

請求の範囲

1. 透明フィルムであって、

5 (A) 側鎖に置換または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂、および、

(B) 側鎖に置換または非置換フェニル基およびニトリル基を有する熱可塑性樹脂、を含有し、

位相差値が0から1000nmであり、

光線透過率が85%以上であり、かつ

10 ヘーズが2%以下である、

フィルム。

2. 請求項1に記載のフィルムであって、前記熱可塑性樹脂Aが、オレフィン
繰り返し単位と、側鎖に置換または非置換イミド基を有する繰り返し単位とから
15 なる、フィルム。

3. 請求項1に記載のフィルムであって、位相差値が20nm未満である、フ
ィルム。

20 4. 請求項1に記載のフィルムであって、位相差値が20nm以上である、フ
ィルム。

5. 請求項1に記載のフィルムであって、配向位相差が300nm以下である、
フィルム。

25 6. 請求項1に記載のフィルムであって、延伸フィルムである、フィルム。

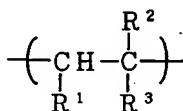
7. 請求項1に記載のフィルムであって、該フィルム面内の少なくとも1方向において耐揉疲労が30回以上である、フィルム。

8. 請求項1に記載のフィルムであって、該フィルム面内の少なくとも1方向において引き裂き伝播強度が150gf/mm以上である、フィルム。

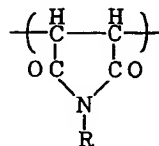
9. 請求項1に記載のフィルムであって、その少なくとも一方の表面の表面エネルギーが50dyne/cm以上である、フィルム。

10. 請求項3に記載のフィルムであって、フィルム厚み方向の位相差が50nm以下である、フィルム。

11. 請求項1に記載のフィルムであって、ここで、前記熱可塑性樹脂Aが、式(1)で表される繰り返し単位および式(2)で表される繰り返し単位を有し:



式(1)



式(2)

(ここでR¹, R²およびR³は、それぞれ独立に水素または炭素数1~8のアルキル基を示す。Rは炭素数1~18のアルキル基または3~12のシクロアルキル基を示す。)

ここで、該フィルム中の樹脂の合計重量を基準として、該熱可塑性樹脂Aの含有率が50~90重量%である、フィルム。

12. 請求項1に記載のフィルムであって、前記熱可塑性樹脂Bが、置換または非置換アクリロニトリル繰り返し単位と、置換または非置換スチレン繰り返し単位とを有し、ここで、

5 該置換または非置換アクリロニトリル繰り返し単位が該熱可塑性樹脂Bのうちの20重量%から50重量%であり、そして

該置換または非置換スチレン繰り返し単位が該熱可塑性樹脂Bのうちの50重量%から80重量%である、フィルム。

13. 請求項1に記載のフィルムを製造する方法であって、

10 前記熱可塑性樹脂Aおよび前記熱可塑性樹脂Bを含む溶液を支持体上に流延する工程、および
該溶液を乾燥する工程
を包含する、方法。

14. 請求項4に記載の位相差フィルムと偏光板とが積層されている楕円偏光板。

15. 請求項4に記載の位相差フィルムと偏光板とが積層されている円偏光板。

20 16. 偏光子と、該偏光子の少なくとも片面を保護する保護フィルムとを有する偏光板であって、ここで、該保護フィルムが、請求項1に記載のフィルムである、偏光板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G02B5/30, C08J5/18//C08L35:00, C08L33:18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G02B5/30, C08J5/18//C08L35:00, C08L33:18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-80240, A (TOSOH CORPORATION), 21 March, 2000 (21.03.00), Full text (Family: none)	1-16
X	US, 5580928, A (Tosoh Corporation),	1-13
Y	03 December, 1996 (03.12.96), Full text & JP, 8-231780, A Full text & NL, 1001774, C2	14-16
Y	US, 4374951, A (Monsanto Company), 22 February, 1983 (22.02.83), Full text (Family: none)	1-16
X	US, 4727117, A (Rohm and Haas Company),	1-10, 12
Y	23 February, 1988 (23.02.88), Full text & JP, 62-89705, A, Full text & JP, 62-178158, A, Full text & EP, 216505, A & AU, 8661803, A & ZA, 8606492, A & NO, 8603409, A	13-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2001 (20.02.01)

Date of mailing of the international search report
27 February, 2001 (27.02.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07982

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& BR, 8604056, A & ES, 2001756, A & CA, 1265294, A & US, 4954574, A & US, 5004777, A & DE, 3687813, G & US, 5264483, A & KR, 9408989, B1	
A	JP, 5-59131, A (TOSOH CORPORATION), 09 March, 1993 (09.03.93), Full text (Family: none)	1-16
A	US, 5536798, A (Tosoh Corporation), 16 July, 1996 (16.07.96), Full text & JP, 5-196801, Full text & EP, 463612, A & CA, 2045452, A & DE, 69107127, E	1-16
A	JP, 6-136058, A (TOSOH CORPORATION), 17 May, 1994 (17.05.94), Full text (Family: none)	1-16
Y	US, 4381373, A (Mitsubishi Monsanto Chemical Company), 26 April, 1983 (26.04.83), Full text & JP, 57-98536, A Full text & BE, 891373, A & FR, 2496109, A & DE, 3148965, A & GB, 2102815, A & CA, 1185737, A & IT, 1140325, B	1,3-10,12-16
A	JP, 9-328523, A (TOSOH CORPORATION), 22 December, 1997 (22.12.97), Full text (Family: none)	1-16
A	JP, 2-153904, A (Kyowa Gas Chemical Ind. Co., Ltd.), 13 June, 1990 (13.06.90), Full text (Family: none)	1-16
A	US, 4246374, A (Rohm and Haas Company), 20 January, 1981 (20.01.81), Full text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G02B5/30, C08J5/18//C08L35:00, C08L33:18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G02B5/30, C08J5/18//C08L35:00, C08L33:18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 2000-80240, A (東ソー株式会社) 21. 3月. 2000 (21. 03. 00) 全文 (ファミリーなし)	1-16
X Y	US, 5580928, A (Tosoh Corporation) 3. 12月. 1996 (03. 12. 96) 全文 & JP, 8-231780, A, 全文 & NL, 1001774, C2	1-13 14-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 02. 01

国際調査報告の発送日

27.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森内 正明

2V 9222

電話番号 03-3581-1101 内線 3269

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 4374951, A (Monsanto Company) 22. 2月. 1983 (22. 02. 83) 全文 (ファミリーなし)	1-16
X	US, 4727117, A (Rohm and Haas Company)	1-10, 12
Y	23. 2月. 1988 (23. 02. 88) 全文 & JP, 62-89705, A, 全文 & JP, 62-178158, A, 全文 & EP, 216505, A & AU, 8661803, A & ZA, 8606492, A & NO, 8603409, A & BR, 8604056, A & ES, 2001756, A & CA, 1265294, A & US, 4954574, A & US, 5004777, A & DE, 3687813, G & US, 5264483, A & KR, 9408989, B1	13-16
A	JP, 5-59131, A (東ソー株式会社) 9. 3月. 1993 (09. 03. 93) 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	US, 5536798, A (Tosoh Corporation) 16. 7月. 1996 (16. 07. 96) 全文 & JP, 5-196801, 全文 & EP, 463612, A & CA, 2045452, A & DE, 69107127, E	1-16
A	JP, 6-136058, A (東ソー株式会社) 17. 5月. 1994 (17. 05. 94) 全文 (ファミリーなし)	1-16
Y	US, 4381373, A (Mitsubishi Monsanto Chemical Company) 26. 4月. 1983 (26. 04. 83) 全文 & JP, 57-98536, A, 全文 & BE, 891373, A & FR, 2496109, A & DE, 3148965, A & GB, 2102815, A & CA, 1185737, A & IT, 1140325, B	1, 3-10, 12-16
A	JP, 9-328523, A (東ソー株式会社) 22. 12月. 1997 (22. 12. 97) 全文 (ファミリーなし)	1-16

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-153904, A (協和ガス化学工業株式会社) 13. 6月. 1990 (13. 06. 90) 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	US, 4246374, A (Rohm and Haas Company) 20. 1月. 1981 (20. 01. 81) 全文 (ファミリーなし)	1-16